PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVIII MARZEC 1934 3

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Próby mechanicznego wzbogacania langbeinitu*)

Essais d'enrichissement mécanique de la langbeinite

JÓZEF KAROL ŁYSAKOWSKI

Zakład Nieorganicznej Technologji Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadesłano dnia 25 września 1933

Złoża langbeinitu są mieszaniną w przeważającej ilości kryształów langbeinitu i soli kuchennej, nadto zwykle jako zanieczyszczenia występują inne minerały potasowe a także wapniowe i ił. Dwa główne składniki surowca wahają się zwykle w granicach: langbeinit od 30 — 50%, sól kuchenna od 50 — 30% pozostałe nie przekraczają 10%.

Najdawniejszy sposób przeróbki polega na wykorzystaniu różnic szybkości rozpuszczania się w wodzie langbeinitu i soli kuchennej. Otrzymuje się produkt złożony z czystego langbeinitu i ciał nierozpuszczających się z resztkami niewypłókanych chlorków. Charakterystyką tego sposobu jest wielka ilość odpadków płynnych.

Celem niniejszej pracy było wyszukanie sposobu wzbogacania surowca na drodze mechanicznej, różnice bowiem własności fizycznych poszczególnych kryształów wchodzących w skład złoża langbeinitowego są dość znaczne. Warunkiem udania się mechanicznego wzbogacania jest dobry odprysk. Pod odpryskiem w idealnem tego słowa znaczeniu rozumiemy zjawisko rozluźnienia brył surowca kopalnianego przy rozdrabnianiu na ziarna jednorodne w sensie mineralogicznym. Im ziarna te będą swą wielkością więcej zbliżone do swych naturalnych skupień w surowcu, tem lepszy będzie odprysk, tem silniej będą się zaznaczać różnice we własnościach fizycznych poszczególnych ziaren.

Analiza mineralogiczna przeprowadzona z mieszaniną czterobromoetanu i benzolu nastawioną na ciężary gatunkowe progresywnie co 0,1 od 2,2 do 2,8 z surowcem langbeinitu rozsegregowanym na ziarna różnej wielkości dała wyniki jak załączona tablica I.

Z tablicy I widać, że im ziarna były większe, tem więcej zawierały składników o ciężarze właściwym wyższym t. j. składników langbeinitu i kizerytu ponad ilości podane w załączonej analizie chemicznej przeciętnej próbki. Zjawisko to odwraca się na korzyść soli kuchennej dla ziaren o bardzo małych średnicach. Jest to wynikiem specyficznego sposobu pracy młyna, który miele frakcyjnie rozbijając dokładniej łatwo łupliwą sól kuchenną, aniżeli twardszy, choć kruchy jak szkło, langbeinit oraz kizeryt.

TABLICA I.

Analiza mineralogiczna langbeinitu z pokładu Zygmunta

Ciężary właściwe	Wielkości ziarna					
	niżej 0,5 *mm*	0,5—1 *mm*	1—2 *mm*	2—3 *mm*	3—4 *mm*	ponad 4 *mm*
	%	%	%	%	%	%
2,1 — 2,2	73,50	56,23	45,17	44,90	38,30	36,17
2,2 — 2,3	0,17	3,33	11,17	7,00	5,66	4,67
2,3 — 2,4	0,50	2,33	7,17	5,73	8,66	7,00
2,4 — 2,5	3,72	4,50	4,17	9,00	9,17	5,17
2,5 — 2,6	1,83	0,17	2,80	1,40	1,00	1,17
2,6 — 2,7	10,17	19,83	10,00	13,50	16,50	19,00
2,7 — 2,8	5,50	6,77	17,17	17,10	19,83	27,00
2,8 — 2,9	4,50	9,83	0,33	0,00	0,00	0,00
Suma	99,44	102,99	97,98	98,63	99.12	100,18

Skład badanego surowca:	%
Langbeinit	49,11
Sól kuchenna . . .	42,71
Nierozpuszczalne . .	3,03
H_2O (ogóln.). . . .	5,83
Suma . . .	100,68

Analiza chemiczna poszczególnych frakcyj ziaren rozsegregowanych na ciężary właściwe wykazała, że dla celów praktycznych wystarczające jest rozdrobnienie już od 1 — 2 *mm* średnicy. Samo przez się rozumie się, że im większe rozdrobnienie tem lepszy odprysk. Załączona tablica II podaje procentowe rozmieszczenie K_2O i $NaCl$ dla ziaren od 1 — 2 *mm*.

*) Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

TABLICA II.

Rozkład K_2O i *NaCl* w klasie ziaren langbeinitu o średnicy 1 — 2 *mm*.

Ciężary właściwe	g	%	% K_2O	% *NaCl*
2,9 — 2,8	0,10	0,33	—	—
2,7 — 2,8	5,15	17,17	23,57	—
2,6 — 2,7	2,95	10,00	19,65	—
2,5 — 2,6	0,85	2,80	11,91	—
2,4 — 2,5	1,25	4,17	10,17	21,06
2,3 — 2,4	2,15	7,17	9,58	26,84
2,2 — 2,3	3,33	11,17	7,64	46,93
2,1 — 2,2	13,55	45,17	2,40	70,13

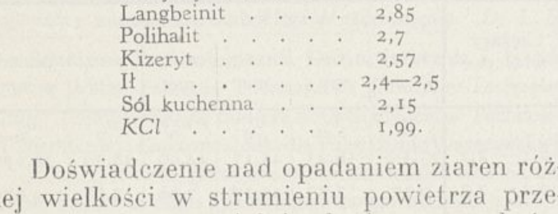
Późniejsze badania na innych surowcach przeprowadzone już nie przezemnie dały wyniki znacznie lepsze t. j. lepszego odprysku.

Pierwsze doświadczenie przeprowadzono opierając się na różnicy ciężarów właściwych. Składniki langbeinitu kopalnego mają następujące przeciętne ciężary właściwe:

Anhydryt	2,9
Langbeinit	2,85
Polihalit	2,7
Kizeryt	2,57
Ił	2,4—2,5
Sól kuchenna	2,15
KCl	1,99

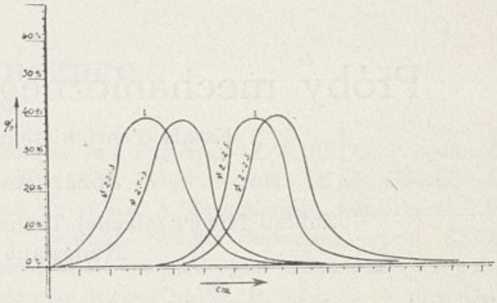
Doświadczenie nad opadaniem ziaren różnej wielkości w strumieniu powietrza przeprowadzono w specjalnie zbudowanym do tego celu kanale o przekroju prostokąta ∅ 80·100 *cm* i długości 600 *cm*.

Ciąg powietrza *ok* 4 *m/sek* wytwarzał motor elektryczny 800 *W* zaopatrzony w śmigę. Na dnie kanału była tacka zaopatrzona w równych odległościach w przedziałki, do których spadały ziarna znoszone strumieniem powietrza. Załączone wykresy (ryciny 1 i 2) dają obraz rozsypu dwu skrajnych co do ciężarów właściwych składników surowca, a więc soli kuchennej i langbeinitu dla ziaren o średnicy od 1 — 2 *mm*, 2 — 3 *mm* i t. d.



Rycina 1. Krzywe oznaczone I. odnoszą się do frakcji o c. wł. 2,7 — 2,8.

Otrzymane wyniki oraz teoretyczne rozważania nakazywały zejść do jeszcze większego rozklasyfikowania ziaren, tak by w poszczególnych klasach wielkości średnic ziaren różniły się najwyżej o 10%. Innemi słowy należy rozsegregować na klasy od 1,0 — 1,1 *mm* następnie 1,1 — 1,2 *mm* i t. d. W powyższych rozważaniach nie brano pod uwagę wpływu kształtu ziaren na krzywe rozsypu.



Rycina 2. Krzywe oznaczone I odnoszą się do frakcji o c. wł. 2,3 — 2,8.

Otrzymane wyniki nie pozwalają na wyrażenie przypuszczenia, że ta metoda nadawałaby się do celów praktycznych, ponieważ rozdzielenie, pomijając konieczność ostrego klasyfikowania ziarna, daje wyniki niedostateczne.

Wyniki te można wprost odczytać przez całkowanie krzywych.

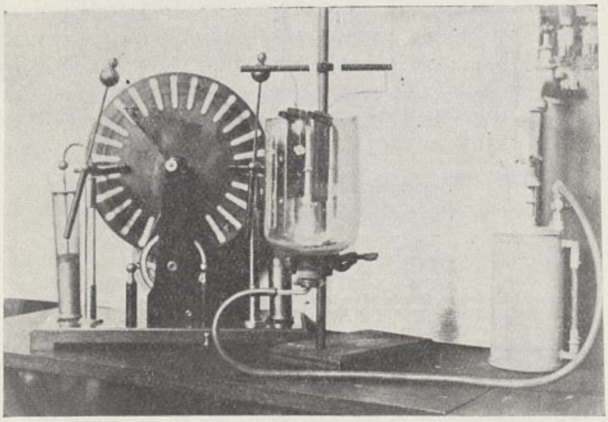
Dalsze doświadczenia zmierzały do określenia szybkości opadania frakcji ciężkiej i lekkiej w medjum gęstszem a więc w ługu langbeinitowym o ciężarze wł. 1,32. Otrzymane przeciętne różnice czasów opadania zaznaczyły się silniej dla ziaren drobniejszych niż dla grubszych jak wskazuje załączona tablica III. Nie podaję tutaj oczywiście wszystkich doświadczeń nad opadaniem, każda data z tablicy III jest uzyskana jako średnia z kilkudziesięciu pomiarów. Czas opadania różnych ziaren z tej samej klasy jest bardzo różny co wskazywałoby na większy wpływ samego kształtu aniżeli całkowitego ciężaru na czas opadania dla ziaren drobniejszych.

TABLICA III.

Szybkość opadania ziaren langbeinitu i soli kuchennej w ługu langbeinitowym

Wielkość ziarna	Średni czas opadania na 1 *m* — Dla ziaren o c. wł. ponad 2,8	poniżej 2,2	Różnica
0,5 — 1 *mm*	32,6 sek.	49,3 sek.	16,7 sek.
1 — 2 *mm*	16,5 ,,	28,2 ,,	11,7 ,,
1,5 — 2 *mm*	14,5 ,,	18,6 ,,	4,1 ,,
2 — 2,5 *mm*	13,0 ,,	17,3 ,,	4,3 ,,
2 — 3 *mm*	11,5 ,,	16,4 ,,	4,9 ,,
2,5 — 3 *mm*	10,4 ,,	12,9 ,,	2,5 ,,
3 — 4 *mm*	7,4 ,,	10,2 ,,	2,8 ,,

Skutkiem tego wydajność wzbogacania przy opadaniu czy to w rozcieńczonej zawiesinie czy też w osadzarkach nie mogłaby być bardzo dobra. Wadą dalszą metody mokrej



Rycina 3.

jest bądź co bądź pewne oddziaływanie roztworu, który nie stoi w równowadze w zwykłej temperaturze z langbeinitem i solą kuchenną.

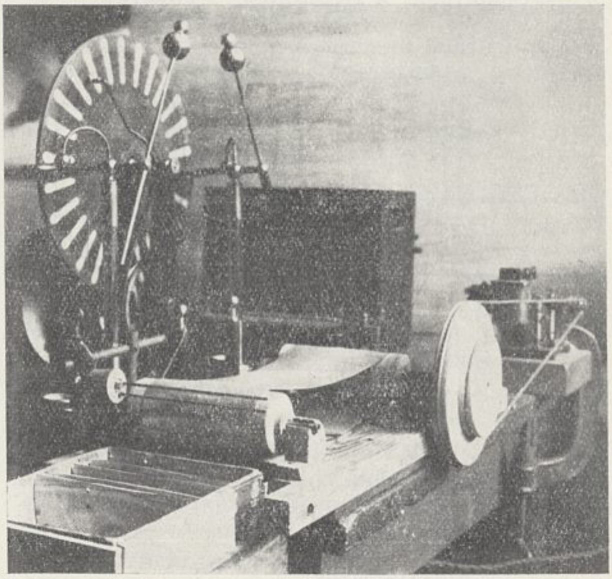
Z kolei przystąpiłem do doświadczeń nad zachowaniem się składników langbeinitu kopalnego w polu elektrycznem i wykorzystania różnic w przewodnictwie. Początkowo doświadczenia robiono z indywiduami mineralogicznemi jak ziarnkami langbeinitu, soli kuchennej, anhydrytu i innych, uzyskanych przez rozdrobnienie dużych okazów otrzymanych z kopalni TESP. Wszystkie te ziarnka suche zachowywały się w suchem powietrzu jak dielektryki to znaczy wprowadzone w pole elektryczne między dwie elektrody, których różnica potencjałów wynosiła około 2000 *V* polaryzowały się dielektrycznie i przylegały do najbliższych elektrod (rycina 3). Z chwilą kiedy prężność pary wodnej powietrza otaczającego kryształy uzyskała pewną wartość, langbeinit począł zachowywać się jak dobry przewodnik, to znaczy wykonywał ruchy wahadłowe między jedną elektrodą a drugą, sól kuchenna, anhydryt i inne przylegały nadal do elektrod. Przy bardzo wilgotnem powietrzu i po dłuższym czasie także i sól kuchenna nabierała własności przewodnika.

Celem wykorzystania tego zjawiska dla celów technicznych zbudowano aparat jak wskazuje rycina 4. Na dwu walcach rozpięta taśma metalowa bez końca ładowana była do *ok* 6000 *V* przez muskającą ją szczoteczkę połączoną z biegunem maszyny influencyjnej. Drugi biegun łączył się z elektrodą w kształcie dwu drutów umieszczoną naprzeciw jednego z walców. Odległość między elektrodą-drutem a taśmą wynosiła 2 *cm*. Taśma pędzona motorkiem wykonywała powolny ruch jednostajny, około 6 *cm/sek*, celem zmniejszenia wpływu siły odśrodkowej. W pewnem miejscu taśmy sypano ziarna uprzednio odpowiednio nawilgocone, które taśma transportowała do miejsca gdzie była druga elektroda. Ciała nienawilgocone przylegały do taśmy i spadały pod wpływem siły ciężkości do przegródki tuż pod walcem ustawionej. Nawilgocone odrzucane przez taśmę w kierunku elektrody o przeciwnym znaku spadały do bliższych lub dalszych przegródek w zależności od stopnia nawilgocenia i ciężaru całkowitego ziarna.

Sprawą istotną dla rozdzielenia mieszaniny langbeinitu i soli kuchennej na jej składniki było precyzyjne, frakcyjne nawilgocenie. Początkowo uskuteczniałem to w zamkniętym eksikatorze, gdzie na dnie był nasycony roztwór soli kuchennej, zaś nad roztworem na siatce umieszczałem warstewkę suchej mieszaniny langbeinitu i soli kuchennej. Wychodziłem z tego założenia, że te składniki będą się prędzej nawilgacać, których prężność par nad nasyconemi roztworami będzie mniejsza niż prężność pary nad nasyconym roztworem soli kuchennej w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia.

Kryształy langbeinitu nie były na swej powierzchni zapylone solą kuchenną, albowiem tak sól kuchenną jak i langbeinit rozdrabniałem osobno poczem po odsianiu każdego rodzaju pyłu mieszałem je ostrożnie i umieszczałem na siatce tak, by poszczególne ziarna nie stykały się ze sobą. Po 2 *godz* langbeinit wilgotniał na tyle, że na taśmie odskakiwał w kierunku drugiej elektrody, podczas gdy sól kuchenna spadała pod wpływem ciężkości co stwierdziła analiza chemiczna.

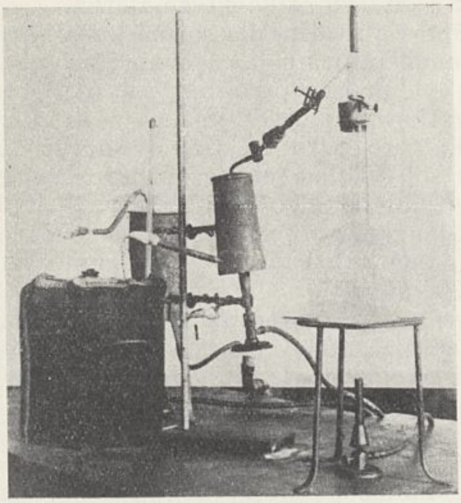
Następne doświadczenia przeprowadzałem już z materjałem kopalnianym rozdrobnionym o średnicy 1 — 2 *mm*. Celem skrócenia czasu nawilgacania zmontowałem aparaturę jak



Rycina 4.

wskazuje rycina 5. W termostacie umieściłem naczynie do którego od spodu przez rurkę wprowadzałem parę przegrzaną o odpowiedniej temperaturze. Przed wprowadzeniem pa-

ry tak materjał jak i naczynie ogrzane były do temperatury wyższej aniżeli para. Temperatura pary przegrzanej wynosiła 108°. Przy niższych temperaturach pary także i sól kuchenna nabierała wilgoci, przy wyższych czas nawilgacania przedłużał się.



Rycina 5.

Poza doświadczeniami nad langbeinitem robiłem równolegle również próby nad innemi solami potasowemi, w szczególności nad sylwinitem.

Uzyskałem wyniki, z których kilka przykładowo przytaczam: Langbeinit surowy, tak jak wyszedł z kopalni, bez traktowania parą przegrzaną, ziarna o średnicy 1 — 2 *mm*, o składzie jak niżej, po jednorazowem przepuszczeniu przez taśmę dał następujące trzy sorty: *a* przylegającą, *b* środkową, *c* skrajną.

Skład chemiczny:	%
$K_2SO_4 2MgSO_4$ . . .	53,76
$NaCl$	39,75
KCl	0,47
NR	5,94
	99,92

Znak sorty	% wagowy	% $NaCl$	% NR	% $K_2SO_4 2MgSO_4$
a	57,14	48,34	1,72	49,80
b	33,93	31,16	5,95	63,08
c	8,93	25,49	15,00	58,93

Langebeinit z pokładu Zygmunt, ziarna o średnicy 1—2 *mm*, osuszony, następnie nawilgacany parą przegrzaną o temp. 108° przez 10 *min*.

Skład chemiczny:	%
$K_2SO_4 2MgSO_4$ . . .	54,76
$NaCl$	38,35
KCl	2,47
NR	3,94
	99,52

Znak sorty	% wagowy	% $NaCl$	NR	% $K_2SO_4 2MgSO_4$
a	60	46,03	2,90	51,07
b	35	31,69	5,42	62,89
c	5	23,63	11,20	65,18

Langbeinit o średnicy 0,5—1 *mm* traktowany jak wyżej.

Skład chemiczny:	%
$K_2SO_4 2MgSO_4$ . . .	50,12
$NaCl$	44,14
KCl	2,93
NR	3,05
	100,24

Znak sorty	% wagowy	% $NaCl$	% NR	% $K_2SO_4 2MgSO_4$
a	33,34	73,02	0,52	26,50
b	40,00	33,34	3,75	62,67
c	26,67	31,25	8,75	57,37

Sylwinit osuszony o ziarnach o średnicy 1,75—2,5 *mm*, osuszony nawilgacany parą przegrzaną o temperaturze 105° przez 10 *min*. dał następujące wyniki.

Skład chemiczny:	%
$NaCl$	56,34
KCl	35,69
NR	7,38
H_2O (ogóln.). . . .	0,30
	99,71

Znak sorty	% wagowy	% $NaCl$	% KCl	% NR
a	26,21	53,35	37,28	0,81
b	51,72	68,45	23,79	4,79
c	22,07	25,45	47,25	15,60

Metoda elektryczna oddzielania langbeinitu od soli kuchennej dała także rezultaty bardzo średnie tak, że na razie w tem stadjum nie nadaje się do stosowania w praktyce. Byłyby jednak rzeczą korzystną prowadzić dalej te badania na różnych surowcach potasowych szczególnie zawierających hydraty, ponieważ widać pewne możliwości. Praca ta będzie dalej prowadzona o ile okaże się, że otrzymanie odpadków płynnych jest z jakichkolwiek powodów w praktyce niedopuszczalne.

Kończąc poczuwam się do miłego obowiązku podziękowania Panu Kierownikowi Zakładu JWPanu Prof. Dr. Tadeuszowi Kuczyńskiemu za wskazanie mi tematu oraz udzielanie wskazówek i rad w ciągu niniejszej pracy.

ZUSAMMENFASSUNG.

Mechanische Anreicherungsmethoden des Langbeinits.

Es wurde eine Prüfungsmethode für den Trennungsgrad der einzelnen Mineralien voneinander, unter gleichzeitiger Anwendung der mineralogischen Analyse, eingeführt. Diese Methode gestattet von vornherein die Bestimmung der auf mechanischem Wege erreichbaren Anreicherung, bei Berücksichtigung der einzelnen Korngrössen des Rohproduktes.

Des weiteren wurden zwei auf den Unterschieden des spezifischen Gewichtes der Bestandteile beruhende Methoden geprüft, nämlich das Durchblasen von Luft und die Beobachtung der Sedimentation der einzelnen Bestandteile in einem flüssigen Medium.

Die interessantesten Resultate wurden bei einer auf der Ausnützung der Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit beruhenden Aufbereitungsmethode erhalten. Die zu prüfenden Rohsalze wurden zu diesen Untersuchungen einer speziellen Vorbehandlung unterworfen. Obige Methode ergab positive Resultate, welche jedoch noch nicht praktisch verwertbar sind.

Lwów, Polen. Technische Hochschule.
Institut für Anorganisch-Chemische Technologie.

Korozja na linji cieczy

Corrosion au niveau des liquides

Józef HOMMÉ

Zakład Nieogranicznej Technologji Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 25 września

Korozja na linji cieczy posiada doniosłe, tak praktyczne, jak i teoretyczne, znaczenie. Głównym jej powodem, co doświadczalnie stwierdzono, jest tlen powietrza rozpuszczony w cieczy korodującej, oraz znajdujący się ponad jej powierzchnią. Celem tej pracy było przybliżone ujęcie ilościowe wartości tej korozji, w sensie wyznaczenia parametrów tego zjawiska. Znajomość wielkości korozji na linji cieczy daje możność praktykowi obliczania wytrzymałości zbiorników na działania korodujące, a może to mieć szerokie zastosowanie przy obliczaniu zbiorników napełnianych stale do tego samego poziomu cieczą korodującą.

Powodem istnienia najsilniejszej korozji na linji cieczy, jak to wyżej wspomniano, jest maksymalna różnica koncentracji tlenu tuż przy powierzchni cieczy. Rola tlenu w tym zjawisku jest dokładnie wyjaśniona i ogranicza się do wytwarzania tlenowych ogniw koncentracyjnych. Pomijając szersze omówienie, mechanizmu badanego zjawiska, przystępuję odrazu do opisu przeprowadzanych doświadczeń.

Do oznaczania wielkości korozji używano metody zanurzania, która polega na tem, że wypolerowaną płytkę, po obmyciu w ługu sodowym, alkoholu i eterze, waży się i zawiesza w cieczy korodującej, pozostawiając ją przez określony czas. W pracy tej używano blachy żelaznej t. zw. papierówki o grubości 1 *mm.* Medjum korodującem był nasycony ług sylwinitowy o składzie:

KCl	— 12,35%	$NaCl$	— 23,25%
$MgCl_2$	— 0,98%	$MgSO_4$	— 0,32%
$CaSO_4$	— 0,35%	H_2O	— 62,95%

Czas jednego doświadczenia wynosił stale 7 dni t. j. 168 godzin

Istnienie szczególnie silnej korozji na linji cieczy wykazano w sposób bardzo prosty, a mianowicie wzięto pod uwagę ten moment, że jeżeli rzeczywiście na linji cieczy wartość korozji jest większa, to biorąc do doświadczenia płytki prostokątne i zanurzając je do różnej głębokości, powinniśmy otrzymać największą korozję licząc na powierzchnię dla płytki najpłyciej zanurzonej, gdyż w wypadku tym stosunek długości linji wodnej do powierzchni zanurzonej posiada wartość największą, t. j. silniejsza korozja na linji cieczy, przy obliczaniu na całą zanurzoną powierzchnię, rozkłada się na mniejszą powierzchnię, niż w wypadku gdy zanurzenie jest n. p. dwa razy większe, przy zachowaniu tej samej długości linji wodnej. Wartość korozji, otrzymana przez bardzo małe zanurzenie badanej płytki, zbliża się do wartości korozji na linji cieczy. Wynika z tego całkiem jasno, że wartości korozji, otrzymane przy użyciu metody zanurzania, w wysokim stopniu zależą od wykształcenia powierzchni zanurzonej, zatem przy podawaniu wartości korozji jakiegoś metalu powinna być podana głębokość zanurzenia i długość linji wodnej. Jeżeli chodzi o porównanie kilku metali ze względu na wytrzymałość na działania korodujące, to stanowczo musi być, w wypadku użycia metody zanurzania, zachowany ten warunek, że stosunek linji wodnej do powierzchni zanurzonej, oraz głębokość zanurzenia są stałe.

Jak z powyższych rozważań wynika korozja jest funkcją różnic koncentracji tlenu w roztworze korodującym, dlatego też bę-

dzie ona również funkcją głębokości zanurzania i długości linji wodnej. Zupełnie oczywistą jest rzeczą, że istnieje również funkcjonalna zależność korozji, od szybkości dyfuzji tlenu do roztworu, gdyż zużywający się tlen, w cieczy spokojnie stojącej, może tylko tą drogą dostawać się do roztworu.

Doświadczenia prowadzono w kierunku zmiany parametru zanurzenia, a przeprowadzono to w ten sposób, że płytki prostokątne o wymiarach 5 × 7 *cm* zanurzano do coraz większej głębokości w cieczy korodującej. Szczegółowe daty dotyczące tego doświadczenia są zestawione w załączonej tabliczce:

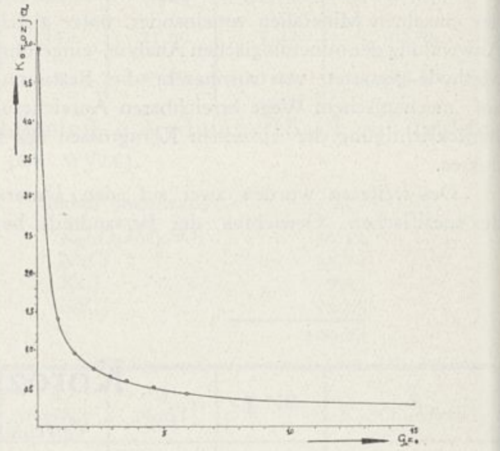
Lp.	Wymiary części zanurzonej w *mm*	Powierzchnia zanurzona	Strata na 168 *godz.*	Korozja w *g/m²/dobę*
1	49,2 . 59,3 . 0,70	58,35	0,0177	0,455
2	49,3 . 45,1 . 0,75	44,46	0,0162	0,521
3	48,8 . 35,0 . 0,80	34,16	0,0145	0,607
4	49,1 . 28,5 . 0,80	27,98	0,0132	0,657
5	49,3 . 22,0 . 0,81	21,69	0,0120	0,773
6	49,0 . 14,5 . 0,76	14,21	0,0095	0,955
7	49,2 . 8,0 . 0,82	7,87	0,0075	1,365

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywą korozji jako funkcji głębokości zanurzenia. Otrzymana w ten sposób środkowa część krzywej, nie ilustruje rozkładu natężenia korozji na płytce częściowo w cieczy zanurzonej. Aby wyznaczyć początkowy, punkt krzywej postępowano w ten sposób, że przyjęto, dla punktu Gz = 0, wartość korozji oznaczonej przy pomocy metody natryskowej. Metoda ta polega na tem, że płytkę przygotowaną jak do doświadczenia poprzedniego, zawieszono w kloszu szklanym ponad powierzchnię cieczy, którą rozpylano ciśnieniem powietrza, przy użyciu odpowiednio skonstruowanej dyszy. Rozpylony w kloszu ług, przyczem napowietrzanie było optymalne, powodował bardzo silną korozję na całej powierzchni płytki. Warunki w jakich znajdowała się badana płytka, były bardzo zbliżone do warunków panujących na linji cieczy, gdyż w obydwu wypadkach napowietrzanie jest optymalne i istnieją największe różnice koncentracji tlenu. Wynik tego pomiaru liczbowo przedstawia się w następujący sposób:

Wymiary płytki: 49,3 . 79,2 . 1,0 *mm*.
Powierzchnia płytki: 80,7 cm^2.
Strata na całą powierzchnię: 0,1163 *g*.
Czas trwania doświadczenia: 70 *godz*.
Korozja w g/cm^2/dobę: 4,950.

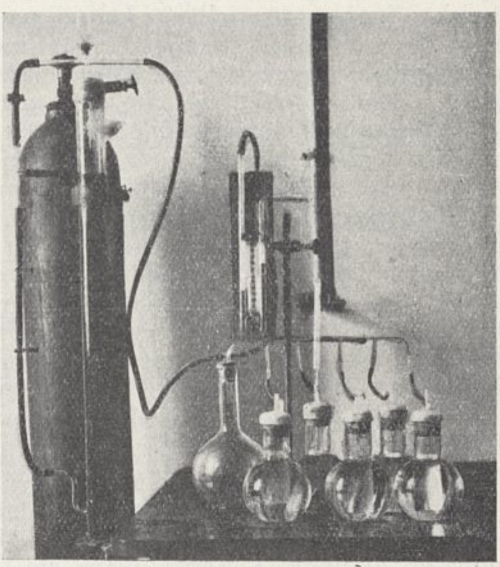
Wstawiając tę wartość do wykresu otrzymujemy punkt początkowy naszej krzywej (rycina 1).

W dalszym ciągu wyznaczyć trzeba punkty odpowiadające bardzo wielkiemu zanurzeniu pod powierzchnią cieczy. Przeprowadzenie tego rodzaju doświadczenia napotyka na znaczne trudności natury eksperymentalnej, ponieważ należałoby użyć płytki o bardzo wielkiej długości, przyczem zważenie jej na



Rycina 1.

wadze analitycznej byłoby rzeczą niemożliwą. Aby uniknąć tej niedogodności wzięto wypadek skrajny, t. j. taki, że korozja odbywała się bez dostępu tlenu powietrza, a mianowicie w atmosferze azotu. Otrzymana w ten sposób wartość, będzie najmniejszą wartością korozji, powodowaną istnieniem ogniw krótkospiętych oraz innych czynników powodujących korozję jak np. obecności $MgCl_2$, który w roztworach może rozpuszczać żelazo z wydzieleniem wodoru. Pomiar korozji w atmo-



Rycina 2.

sferze azotu przeprowadzono w ten sposób, że przedewszystkiem zamiast zlewek, w których normalnie poddawano płytki korozji, użyto kolb z szerokimi szyjkami. Płytki przed doświadczeniem obmywano bardzo starannie eterem i suszono w eksykatorze próżniowym, aby o ile możności uniknąć stykania się ich

z powietrzem. Ług w którym miało żelazo korodować wygotowywano przepuszczając przezeń strumień azotu, a to w celu usunięcia rozpuszczonego tlenu. Przez tego rodzaju postępowanie usunięto również tlen znajdujący się na ścianach naczynia. Ochłodzenie ługu odbywało się również w atmosferze azotu. Zestawienie aparatury przedstawia załączona rycina 2. Doprowadzenie azotu było urządzone w ten sposób, że ten wprowadzony był ponad ciecz, przyczem pracowano małem nadciśnieniem, aby przez ewentualne nieszczelności raczej uchodził azot, niż wchodził tlen, względnie powietrze. Doświadczenie to trwało przez 7 dni, w temperaturze pokojowej (18°).

Wynik liczbowy przedstawia się w następujący sposób:

Lp.	Wymiary części zanurzonej w *mm*	Powierzchnia zanurzona	Strata na 168 *godz.*	Korozja w *g/m²*/dobę
1	65,5 . 33,5 . 0,9	44,2	0,0019	0,0614
2	66,0 . 33,5 . 0,9	44,5	0,0018	0,0576
3	65,0 . 33,5 . 0,9	44,9	0,0018	0,0576
4	65,0 . 33,5 . 0,9	43,9	0,0017	1,0552

Zatem korozja w atmosferze azotu jest około 85 razy mniejsza od wartości tejże otrzymanej metodą natryskową. Wartość ta naniesiona na wykres zależności wielkości korozji od głębokości zanurzenia, przedstawiałaby najniższy punkt krzywej t.j. wartość, do której zdąża wielkość korozji przy zanurzeniu bardzo wielkiem.

Minimum korozji próbowano wyznaczyć też w ten sposób, że poddano korozji płytkę bardzo głęboko zanurzoną, bo na 50 *cm* pod powierzchnią cieczy. Płytka ta oczywiście nie posiadała linji wodnej. Wynik liczbowy:

Głębokość zanurzenia: 50 *cm*
Powierzchnia zanurzona: 49,1 cm^2
Strata na 170 *godz:* 0,0030 *g*
Korozja w g/cm^2/dobę: 0,0864.

W dalszym ciągu korozję powodowaną obecnością ogniw krótkospiętych oznaczono w ten sposób, że płytkę żelazną o wymiarach 6 · 5 *cm* zanurzono w wygotowanym w atmosferze azotu, ługu sylwinitowem, poczem powierzchnię cieczy zalano parafiną i w ten sposób uniemożliwiono dostęp powietrza do cieczy korodującej. Czas trwania doświadczenia wynosił 30 dni. Wynik otrzymany tym sposobem posiada wartość rzędu wielkości otrzymanych w oznaczeniu korozji w atmosferze azotu, a liczbowo przedstawia się w następujący sposób:

Powierzchnia zanurzona: 49,5 cm^2.
Strata na 30 dni: 0,0078 *g*.
Korozja w g/m^2/dobę: 0,0525.

Mając w ten sposób wyznaczoną krzywą rozkładu korozji na powierzchni płytki częściowo w cieczy zanurzonej, możemy przystąpić do wyciągnięcia odpowiednich wniosków, dotyczących korozji na linji cieczy. Jak widać z przebiegu krzywej, zależność korozji od głębokości zanurzenia jest funkcją logarytmiczną co może uprawniać do wypowiedzenia twierdzenia, że głównym parametrem korozji na linji cieczy jest dyfuzja tlenu do roztworu korodującego, zatem musi być kierowana prawami dyfuzji, wyrażającemi się ogólnemi wzorami F i c k'a.

$$dM = -D \,.\, df \,.\, \frac{dc_1}{dx} \,.\, dt;$$

względnie ponieważ tu chodzi o gaz, zamiast spadku koncentracji można wstawić ciśnienie parcjalne tlenu.

$$p_1 = c_1 RT$$

zatem:

$$dM = \frac{D}{RT} df \,.\, \frac{dp_1}{dx} dt \,.$$

W jaki sposób przedstawiać się będzie wzór na wartość korozji, tego jeszcze nie ustalono, gdyż sprawa jest nadzwyczaj skomplikowana, ponieważ prócz dyfuzji wchodzą w grę inne parametry narazie nie uwzględnione.

W każdym razie dla praktyka wyciągnąć można wniosek, że zbiorniki napełniane stale do tego samego poziomu cieczą korodującą, powinny posiadać w okolicy linji cieczy grubość ścian większą, a to w celu zapobieżenia zgryzienia w tym właśnie miejscu.

Kończąc poczuwam się do obowiązku złożenia jeszcze raz podziękowania kierownikowi Zakładu prof. Dr. T. K u c z y ń s k i e m u za wskazanie mi tematu oraz pomoc i wskazówki udzielane mi w czasie wykonywania pracy.

LITERATURA.

E w a n s: Sauerstoffverteilung und Korrosion. Chem. Zentr. 1925.I.439.
tenże Korrosion an der Wasserlinie. Chem. Zentr. 1925.I.439.
tenże Korrosion durch verschiedene Belüftung. Chem. Zentr. 1924.II.1020.
E. S. H e d g e s: Korrosion an der Flüsigkeitsoberfläche. Chem. Zentr. 1926.II.642.

ZUSAMMENFASSUNG.

K o r r o s i o n a n d e r F l ü s s i g k e i t s l i n i e.

Die vorliegenden Korrosionsprüfungen wurden in einer Sylvinitsalzlösung durchgeführt.

Die bisherige Art der Angaben über Korrosionsgeschwindigkeit in *g/cm²/Zeit*, ist für den Praktiker in vielen Fällen nicht auswertbar, da die Resultate auf verschiedenen Wegen erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Korrosionsgeschwindigkeit mittels der Eintauchmethode bestimmt. Es

zeigte sich, dass die mit dieser Methode erhaltenen Resultate nicht nur von den allgemein bekannten Parametern der Korrosionsgeschwindigkeit abhängig sind, sondern dass auch die Eintauchtiefe der zu prüfenden Proben in Betracht gezogen werden muss. Es wird bewiesen, dass der Korrosionsangriff an der Flüssigkeitslinie am stärksten ist. Durch entsprechende Extrapolation kann man den Wert der vorliegenden Korrosionsart bestimmen und in *g/cm²/Zeit* Einheiten auswerten. Man erhält so angenährte Werte, welche für den Praktiker von Nutzen sein können.

Lwów, Polen. Technische Hochschule.
Institut für Anorganisch-Chemische Technologie

Analiza chemiczna drewna i jej doniosłość dla oceny tego surowca w przemyśle chemicznym[1])

L'analyse chimique du bois et son importance pour la taxation de cette matière première dans l'industrie chimique

J. WIERTELAK i R. SCHILLAK

Zakład Chemji Ogólnej Uniwersytetu Poznańskiego, Oddział Chemji i Technologji Chemicznej Drewna

Nadeszło 13 listopada 1933

Na pierwszy rzut oka zdawaćby się mogło dziwne, że tak ważny surowiec jakim jest drewno, mający tak liczne zastosowania i możliwości, jest tak niedostatecznie znany pod względem swych zasadniczych chemicznych i fizycznych własności. Istniejące luki w znajomości jego istoty jednak nie tyle wypływają z braku zainteresowania lub braku poczynionych wysiłków ile spowodowane są złożonością samego surowca, a dalej skąpą ilością metod badania lub co najmniej brakiem skoordynowania tych metod, zdążających do poznania tego tak trudnego materjału. W niniejszej pracy przedstawiono znaczenie analizy chemicznej dla oceny drewna jako surowca tak w przemyśle chemicznym jak i w przemyśle wogóle a nawet w rozwiązaniu problemów zdawałoby się zdala stojących od ścisłej chemji, oraz w innych gałęziach wiedzy.

Przybliżony skład chemiczny drewna.

W kilku słowach należy przypomnieć, że analiza chemiczna drewna polega na oznaczeniu pewnych składników drewna, przyznać trzeba, zapomocą dość prostych metod. Między innemi oznacza się wyciągi (zimną i gorącą wodą, rozcieńczonym ługiem sodowym (1% *NaOH*), mieszaniną alkoholu i benzenu w stosunku 1 : 2, eterem), a dalej celulozę zapomocą traktowania opiłek drzewnych kolejno chlorem i siarczynem sodowym[2]), pentozany i ligninę. Metody te zostały szczegółowo opisane przez jednego z nas wspólnie z dr. Bray'em (1)[3]).

Metody te, jak wspomniano są proste, przytem dość drastyczne, i spotyka się słuszny zarzut, że nie jest wiadome, czy np. wyodrębniona celuloza Cross'a i Bevan'a, lub otrzymana lignina są temi samemi, chemicznie niezmienionemi ciałami, jakie znajdują się w drewnie.

Technolog-chemik jednak może pogodzić się z tym zarzutem, jeżeli potrafi z tych nieścisłych danych przybliżonej analizy chemicznej wysnuć wnioski co do wartości materjału i rozstrzygnąć zagadnienie czy dane drewno zdatne będzie n. p. do wyrobu masy celulozowej[4]) a inne do suchej dystylacji. Tym bardziej należy pominąć ten zarzut, że niema dotąd metod lepszych, naukowo ścisłych, które pozwoliłyby na wyodrębnienie składników chemicznych drewna tak, by istniała pewność, że nie zostały one chemicznie odbudowane.

Analiza chemiczna drewna jako środek pomocniczy do oceny surowca drzewnego.

W szeregu pracowni przetworów leśnych, między innemi w najsławniejszym dziś amerykańskim instytucie badania produktów leśnych w Madison wykonano setki analiz drewna najrozmaitszych gatunków, które pozwoliły wysnuć ogólne wnioski co do charakteru drewna dwóch anatomicznie różnych grup drzew, a to drzew liściastych, *angiospermae*, i iglastych, *gymnospermae*. Ich skład chemiczny różni się w niektórych punktach zasadniczo. Zawartość kwasu octowego i grup metoksylowych jest zwykle wyższa a wyciągu ete-

[1]) Praca ta referowana była na posiedzeniu podsekcji Użytkowania Lasu i Technologji Drewna XIV Zjazdu Przyrodników i Lekarzy w Poznaniu w dniu 13 września 1933 r.

[2]) Według autorów tej metody nazywamy taką celulozę celulozą Cross'a i Bevan'a.

[3]) Liczby w nawiasach odnoszą się do literatury podanej na końcu artykułu.

[4]) W odróżnieniu od celulozy, którą to nazwę stosować będziemy do ciał chemicznie czystych o ogólnym wzorze $(C_6H_{10}O_5)n$, nazywać będziemy wszelkie masy, otrzymane z drzewa lub innych roślin na drodze chemicznej a służące do wyrobu przetworów papierowych, masą celulozową, jak np. masą celulozową siarczynową, siarczanową i t. p.

rowego mniejsza u liściastych niż u iglastych. Najpewniejszym sprawdzianem jest atoli zawartość pentozanów, grupy ciał pokrewnych cukrom. Drewno drzew iglastych zawiera 8 — 9% pentozanów, podczas gdy u liściastych ilość pentozanów wynosi zawsze od 18—20% i więcej. Tak więc na podstawie przybliżonej analizy chemicznej można z całą pewnością orzec, czy dany kawałek drewna pochodzi z drzewa iglastego czy liściastego. Ma to znaczenie wtedy, jeśli do dyspozycji mamy drewno w postaci opiłek, lub gdy z innych powodów rozstrzygnięcie zagadnienia na drodze badań anatomicznych nie jest pewne. Jeden z nas miał sposobność użycia metody chemicznej przy zbadaniu, czy drewno japońskiego gatunku *Trochodendron aralioides*, należy zaliczyć pod względem chemicznym do drzew iglastych czy liściastych (2). Drzewo to, klasyfikowane przez botaników zwykle jako liściaste, wykazuje w anatomicznej budowie przejście między iglastemi a liściastemi drzewami. Analiza chemiczna wykazała niezbicie, że i chemicznie drzewo to należy do gatunków liściastych.

Nie ulega kwestji, że analiza chemiczna, dająca obraz o składzie chemicznym drewna, pomoże rozstrzygnąć czy drewno dane nadaje się do wyrobu masy celulozowej. Drzewa iglaste, zwykle wykazujące wysoką zawartość celulozy (około 60%) z tego powodu chętnie są przerabiane na masę celulozową. Jeśli jednak wyciąg eterowy danego drewna jest zbyt wysoki, mimo dobrych wydajności celulozy drewna tego zapomocą zwykłej metody siarczynowej na masę przerobić się nie da. Analiza chemiczna pomoże tutaj do wyboru metody (siarczynowej, alkalicznej czy siarczanowej) przetwarzania drewna na masę celulozową. Jako przykład drewna iglastego o nadzwyczaj wysokiej zawartości żywic i wosków (wyciągu eterowego) zanalizowano amerykańską sosnę południową (Southern Pine). Okaz ten pochodzi z dystylarni drewna w Jacksonville na Florydzie, (Florida Wood Chemical Products Co.[5]). Lepkie, prawie plastyczne opiłki w ilości 45,3 *g*, przygotowane z okrągłego kloca, przesiano przez sito mające oka o średnicy 0,5 *mm*. Ilość opiłek, która przeszła przez sito wyniosła 41 *g*. Wyniki analizy chemicznej, wykonanej według metod normalnych (1) podano w tablicy 1.

Porównując skład chemiczny tej sosny ze składem innej sosny południowej *Pinus palustris*, oznaczonym przez Schorger'a (3) widzimy, że badany okaz wykazuje niezwykle dużą ilość wyciągu eterowego (*Pinus palustris* 6,32%) i wyciągów wogóle, a naskutek tego zbyt mało wszystkich innych składników. Zawartość „celulozy trwałej", odpornej na działanie 15% kwasu siarkowego, wynosi tylko 26,17%. Dla celów papiernictwa tego rodzaju drewno oczywiście z tego względu nadawać się nie może, natomiast dla suchej dystylacji jest materjałem wyśmienitym, dając przy rozkładzie termicznym dużo smoły wysokowartościowej, i sporo terpentyny.

W innym przypadku należało rozstrzygnąć, dlaczego przemysł cygarniczy w Stanach Zjednoczonych wybiera tylko drewno pewnego gatunku cedru (*Thuja plicata* D. Don.) do wyrobu pudełek do cygar, i czy nie dałoby się zastąpić tego cedru (którego brak zaczęto odczuwać) drewnem innych cedrów. Analiza chemiczna (tablica 2) wykonana przez jednego z nas wspólnie z panem C. W. Sondern z Forest Products Laboratory w Madison, wykazała, że tęn gatunek cedru zawiera wyjątkowo dużą ilość wyciągu alkoholowego, głównie olejku cedrowego, który nadaje drewnu ów przyjemny zapach poszukiwany przez znawców. W tablicy 2 podano dla porównania wykonaną wspólnie z p. Schillakiem ana-

---

[5]) Wicedyrektorowi tego towarzystwa, p. F. L. Fogarty, najuprzejmiej dziękujemy za dostarczenie okazu.

TABLICA 1.

Skład chemiczny sosny południowej (Southern Pine).
Wszystkie dane wyrażone są w procentach suchej masy drewna.

	I dośw.	II dośw.	Średnia	Uwagi
Wilgoć (metodą dystylacyjną)	3,18	—	3,18	
Popiół	0,43	—	0,43	
Wyciąg 1% *NaOH*	50,00	49,73	49,86	
,, eterem	34,32	34,24	34,28	
,, alkoholem-benzenem (1 : 2)	39,89	40,11	40,00	
,, alkoholem-benzenem, potem gorącą wodą	42,74	42,75	42,75	
Celuloza Cross'a i Bevan'a	35,23	34,81	35,02	chlorowano sześciokrotnie
Lignina	17,42	17,12	17,27	według Ritter'a, Seborg'a i Mitchell'a (12)
Pentozany całkowite	5,49	5,82	5,65	
Metoksyl całkowity	3,05	2,95	3,00	
Metoksyl w ligninie	2,47	2,45	2,46	

lizę innego cedru, *Chamaecyparis nootkalensis* (Lambert) Sudworth. Próbka drewna *Thuja plicata* została dostarczona przez jednę z fabryk pudełek do cygar, próbkę *Chamaecyparis nootkatensis* nadesłało towarzystwo Seaboard Logging Co. w Seattle, Washington. Drewno analizowano w postaci opiłek przesianych przez sito o 576 otworach na cm^2 według metod normalnych (1). W tablicy 2 zebrano wyniki obu analiz.

Dane tablicy 2 wskazują, że *Thuja plicata* zajmuje wyjątkowe miejsce między gatunkami dotychczas badanemi. Skład chemiczny tego cedru wyróżnia się od zwykle spotykanego u drzew iglastych przedewszystkiem wysoką zawartością wyciągów (wodnych, alkoholowego, i alkoholo-benzenowego) a dalej zbyt niską zawartością węglowodanów, to jest celulozy i pentozanów. *Chamaecyparis nootkatensis* wykazuje brak wonnego olejku rozpuszczalnego w benzenie-alkoholu i alkoholu, stanowiącego o wartości dla budowy pudełek do cygar.

Z zewnętrznego wyglądu drewno dwóch innych jeszcze gatunków, obiecywało ciekawe rezultaty. Gatunki te to południowo amerykańskie drzewa Peroba rosa i balsa. Okazy do analizy otrzymano z kolekcji Zakładu Użytkowania Lasu Uniwersytetu Poznańskiego od Prof. Inż. J. Rafalskiego, któremu na tem miejscu za pomoc okazaną najuprzejmiej dziękujemy. Balsa, *Ochroma lagopus Sw.* z rodziny *Bombaceae*, wykazuje nadzwyczaj niski pozorny ciężar właściwy (mniej niż 0,1, podczas gdy zwykle drewno zależnie od gatunku posiada pozorny ciężar właściwy od 0,4 — 0,8). Jako drewno lekkie i bardzo porowate ma balsa szerokie zastosowanie do obić w budynkach o stalowej konstrukcji, pochłaniając znakomicie wstrząsy mechaniczne i fale głosowe. Jego skład chemiczny przedstawiono w tablicy 3. Drewno gatunku Peroba rosa, *Aspidosperma polyneuron*, Muell. jest jak nazwa mówi, różowe. Zauważono przy przecinaniu go, że posiada ono charakterystyczny silny zapach gwajakolu. Przez zanalizowanie go starano się dociec, czy skład chemiczny drewna tego gatunku różni się zasad-

TABLICA 2.
Skład chemiczny dwóch cedrów.
Wszystkie dane wyrażone są w procentach suchej masy drewna.

Thuja plicata (Wiertelak i Sondern).

	I. dośw.	II. dośw.	III. dośw.	Średnia	Uwagi
Popiół	0.20	—	—	0.20	
Wyciąg w zimnej wodzie	11.16	11.20	11.16	11.17	
,, w gorącej wodzie (po ekstrakcji zimną wodą)	8.28	8.59	—	8.44	
Wyciąg w eterze naftowym	0.72	—	—	0.72	na próbce 20-gramowej.
,, w eterze	2.77	3.11	2.89	2.92	
,, w alkoholu (po ekstrakcji eterem)	16.40	17.64	16.80	16.95	
,, w benzenie-alkoholu (2:1)	22.42	21.97	22.35	22.25	
,, w benzenie-alkoholu (po ekstrakcji zimną i gorącą wodą)	2.61	—	—	2.61	
Celuloza Cross'a i Bevan'a	41.95	41.40	—	41.68	
Lignina	31.93	31.76	—	31.85	
Pentozany całkowite	7.46	—	—	7.46	
,, celulozowe	2.43	—	—	2.43	
Metoksyl całkowity	6.12	5.65	5.78	5.85	

Chamaecyparis nootkatensis (Wiertelak i Schillak).

	I. dośw.	II. dośw.	Średnia	Uwagi
Wilgoć	7.23	7.16	7.20	
Popiół	0.47	—	0.47	
Wyciąg w 1% NaOH	17.47	17.67	17.57	
,, w eterze	2.32	2.25	2.28	
,, w benzenie-alkoholu (2:1)	5.32	5.32	5.32	
,, w benzenie-alkoholu i gorącej wodzie	7.08	—	7.08	
Celuloza Cross'a i Bevan'a	55.55	—	55.55	
Lignina	27.49	27.70	27.60	według Rittera (12)
Pentozany całkowite	11.43	11.12	11.27	
Metoksyl całkowity	4.65	4.63	4.64	
Metoksyl w ligninie	2.81	2.94	2.88	

niczo od normalnie spotykanych drzew. Wyniki podano w tablicy 3.

Dane tablicy 3 wykazują, że oba analizowane gatunki posiadają zasadniczo skład drzew liściastych. Spotykamy jednak pewne odchylenia. I tak balsa zawiera nadzwyczaj wysoką ilość popiołu, natomiast wyjątkowo mało wyciągu alkoholo-benzenowego, zgodnie z danemi Ritter'a i Fleck'a (13). W przeciwieństwie do nich znaleziono niską zawartość ligniny, prawdopodobnie wskutek zastosowania innej metody (12). Małe zawartości ligniny i brak wyciągów barwnych tłumaczą biały jej kolor zbliżony do barwy celulozy. Popiół, prawdopodobnie krzemionka, nadaje drewnu dużą wytrzymałość w stosunku do ciężaru, jak to spotyka się n.p. u skrzypów (*Equisetum*). Niestety zbyt małe próbki nie pozwoliły nam wykonać analizy samego popiołu. Drewno peroby różni się od normalnego drewna gatunków liściastych odpornością na działanie 1%-ego ługu sodowego, a dalej bardzo niską zawartością pentozanów. Pozatem nie zauważono większej ilości wyciągów. Jednakże spostrzeżono że wyciąg eterowy posiada charakterystyczny silny zapach gwajakolu. Zbyt mała jego ilość, jak i szczupłość materjału drzewnego nie pozwalała na wyodrębnienie gwajakolu w stanie czystym.

Analiza chemiczna jako środek do wykrycia źródła zniszczenia drewna.

Jak wynika z poprzednich danych, oznaczenie składu chemicznego drewna pozwala na wyrobienie sobie poglądu o jego istocie, pomagając w celowem jego użyciu. Często jednak chemik bywa zawezwany do wyszukania powodu zniszczenia drewna użytego do jakiejś konstrukcji. Najpospolitszem powodem zniszczenia drewna w budowlach u nas są grzyby. Literatura na ten temat jest nadzwyczaj bogata. Potrafiono już w dostateczności scharakteryzować chemicznie trzy typy rozkładu drewna, mianowicie gnicie brunatne, gnicie białe oraz siniznę. (Porównaj prace następujące: Falck i Haag (4), Wiertelak (5), Campbell (6), Campbell i Wiertelak (7), Dadswell (8), Cummins (9)). Oznaczenie składu chemicznego pozwala z całą pewnością oznaczyć typ rozkładu, a co zatem idzie, i zastosować sposób ochrony budowli przed zniszczeniem; wiadomo bowiem, że różne gatunki grzybów wymagają różnego przeciwdziałania.

W jednym wypadku zwrócono się do Instytutu Badań Leśnych (Forest Products Laboratory) w Madison z zapytaniem, jakiemu atakowi grzyba uległa budowla w Belleville,

TABLICA 3.

Skład chemiczny drewna gatunków *Ochroma lagopus* i *Aspidosperma polyneuron*.

Wszystkie dane wyrażone są w procentach suchej masy drewna.

	Ochroma			*Aspidosperma*			Uwagi
	I. dośw.	II. dośw.	Średnia	I. dośw.	II. dośw.	Średnia	
Wilgoć	7.50	—	7.50	8.99	8.85	8.92	
popiół	2.10	1.93	2.01	0.21	0.20	0.21	
wyciąg zimną wodą	—	—	—	2.86	2.78	2.82	
,, gorącą wodą	—	—	—	3.85	3.83	3.84	
,, % NaOH	21.47	21.88	21.67	12.63	13.06	12.83	
,, eterem	0.77	—	0.77	0.52	0.53	0.53	1)
,, alkoholem-benzenem (1:2)	1.99	—	1.99	5.38	5.41	5.39	
,, alkoholem-benzenem potem gorącą wodą.	4.36	4.12	4.24	6.34	6.12	6.23	
Celuloza Cross'a i Bevan'a	55.52	55.27	55.39	50.78	51.03	50.90	2)
Lignina	20.30	20.67	20.48	27.17	27.47	27.32	3)
Pentozany	19.94	19.80	19.87	15.37	15.55	15.43	
Metoksyl całkowity	6.29	6.36	6.33	7.37	7.52	7.44	
Metoksyl w ligninie	3.84	3.86	3.85	5.52	5.48	5.50	
Liczba zhydrolizowania celulozy	20.55	—	20.55	23.44	—	23.44	4)
Celuloza trwała	44.01	—	44.01	38.00	—	38.00	

1) Wyciąg eterowy peroby posiada silny zapach gwajakolu.

2) Dla wyodrębnienia celulozy z balsy potrzeba było czterech chlorowań, z peroby zaś siedmiu chlorowań.

3) Według Ritter'a, Seborg'a i Michell'a (12).

4) Obliczone na podstawie suchej masy celulozy.

w Stanie Illinois. Drewno przysłane do analizy przedstawiało się jak gdyby wiązka włosów. Włókna te miały długość kilku centymetrów. Na pierwszy rzut oka przypuszczać należało atak jakiegoś nieznanego grzyba. Wykonana analiza chemiczna (10) wykazała, że rozkład drewna nastąpił nie naskutek działalności grzyba, a dzięki obecności nadzwyczaj dużej ilości siarczanów. Porównywując datę konstrukcji budowli, analizę popiołu, oraz literaturę patentowych środków „ochrony drewna" z okresu konstrukcji budynku (1909 r.) okazało się, że powodem rozkładu była patentowa mieszanina reklamowana w swoim czasie jako środek konserwujący drewno, t. zw. sole Barshall'a. Tablica 4 przedstawia skład chemiczny popiołu drewna badanego, znalezionego w ilości 42,25% suchej masy drewna, oraz skład chemiczny soli Barshall'a według literatury (11).

TABLICA 4.
Skład chemiczny popiołu sosny południowej i soli Barshall'a.
(W procentach suchej substancji).

	Bezwodne sole Barshalla'a (Weiss)	Popiół sosny południowej (Wiertelak)
SO_3	46,60	50,92
Nierozpuszczalne	0,82	2,76 (SiO_2)
$FeO—Fe_2O_3—Na_2O$	45,72	46,32 (przez różnicę[1])

Powyższe wyniki są w dostatecznej zgodności jeśli uwzględnić twierdzenie Weiss'a, że sole Barshall'a były „wyraźnie bardzo lichą mieszaniną rozmaitych soli" i że niektóre próbki „mogły zawierać mniej lub więcej poszczególnych składników".

Jak z powyższych przykładów wynika, analiza chemiczna drewna dzisiaj jest cennym narzędziem w ręku nauki i przemysłu, i pozwala z jednej strony na ocenę surowca drzewnego, a z drugiej strony na wykrycie przyczyny rozkładu, gdy drewno już znajduje się w użytku. Rola chemika w przemyśle przetwarzania drewna na analizie się nie kończy. Że wspomnieć tylko zagadnienie konserwacji drewna, oceny coraz nowych, patentowanych, a często jakże lichych środków konserwacyjnych. Dalszym etapem, to praca nad klejeniem i powlekaniem drewna, a łącznie z tem, sprawa nasiąkliwości drewna, tak zdawałoby się prosta, a do dziś dnia prawie zupełnie opierająca się na przypuszczeniach. Mamy nadzieję, że w przyszłości i w Polsce leśnicy, produkujący surowiec, i przemysłowcy, stosujący go, znajdą w pracowni chemicznej taką pomoc, jak to dzisiaj już na zachodzie zostało osiągnięte.

[1]) Jakościowo znaleziono K_2O, Na_2O Fe_2O_3.

LITERATURA.

1. Mark W. Bray i J. Wiertelak — Rocznik Nauk Roln. i Leśnych **25**. 203 (1931).
2. J. Wiertelak — J. of Forestry **29**. 64 (1931).
3. A. W. Schorger — Ind. Eng. Chem. **9**. 556 (1917).
4. R. Falck i W. Haag — Ber. **60**. 225 (1927).
5. J. Wiertelak — Bull. Acad. Polonaise **1932 B** 19
6. W. G. Campbell — Biochem. J. **24**. 1235 (1930); **25**. 2023 (1931); **26**. 1829 (1932).
7. W. G. Campbell i J. Wiertelak — Biochem. J. (w druku).
8. H. E. Dadswell — Blue staining fungi. U S. Forest Products Lab. Files (niepublikowane).
9. J. Cummins — Blue staining fungi. U. S. Forest Products Lab. Files (niepublikowane).
10. J. Wiertelak — Report on the chemical composition o Southern Pine, disintegrated by an unknown agent. U. S. Forest Products Lab. Files Dec. (1929) (niepublikowane).
11. H. S. Weiss — Report on the examination of wood preserver used in Barshall process. Files of Forest Products Lab. No 6-4-2-1; Jan. 23. (1909).
12. G. J. Ritter, R. M. Seborg i R. L. Mitchell — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **4**. 202 (1932).
13. G. J. Ritter i L. C. Fleck — Ind. Eng. Chem. **14**. 1050 (1922).

SUMMARY.

The assistance of the chemical analysis of wood in evaluating the suitability of different species for certain specific purposes is discussed. Several interesting wood specimens have been analyzed. A Southern Pine sample is found to contain as much as 34.3 percent ether and 40.0 percent benzene-alcohol extractives. *Thuja plicata* shows a remarkably high content of alcohol extractives, while another cedar, *Chamaecyparis nootkatensis*, exhibits normal chemical composition. Balsa, *Ochroma lagopus*, has a high ash, but a very low benzene-alcohol and lignin content. Peroba, a native of South America, *Aspidosperma polyneuron*, is found to resist well the action of 1% *NaOH*. The chemical analysis of wood is shown to be well suited to solve questions concerning the disintegration of wood, be it caused by fungi or by some chemical agent.

University of Poznań,
Institute of General Chemistry,
Section of Wood Chemistry and Wood Chemical Technology.

Rozpad termiczny węglowodorów parafinowych wyższych w atmosferze wodoru. Hydrogenacja n-oktadekanu i parafiny*)

Décomposition thermique des hydrocarbures lourdes de la série grasse dans une atmosphère d'hydrogène. Hydrogènation de n-octadécane et paraffine.

Jan GÓRNIAK i Antoni SZAYNA

Laboratorjum Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 18 stycznia 1934

Hydrogenacja węglowodorów parafinowych wyższych nie była dotychczas przedmiotem badań za wyjątkiem parafiny[1]). Parafina jednak przedstawia mieszaninę różnych wielkości drobinowych, a nadto znajduje się w niej obok węglowodorów o łańcuchu normalnym i izomery rozgałęzione[2]), tak że wskazanem było sprawdzić dotychczasowe rezultaty na węglowodorze syntetycznym.

W przypadku węglowodorów parafinowych rozpad jest reakcją bardziej interesującą aniżeli uwodornienie. Nie zastosowaliśmy jednak w naszych badaniach metody krakowej, gdyż w wyniku czystego krakingu prócz interesującego nas rozpadu drobin na wiązaniach węglowych zachodzą reakcje cyklizacji i polimeryzacji. Otrzymana w rezultacie skomplikowana mieszanina węglowodorów wszystkich klas jest bardzo trudna jeśli nie wręcz niemożliwa do zbadania. Użycie wodoru pod wysokiem ciśnieniem ma na celu zapobieżenie ile możności reakcjom wtórnym przez wysycenie pękniętych wiązań i otrzymanie produktów bardziej jednorodnych pod względem chemicznym. Te produkty dają się łatwiej przez dystylację podzielić na frakcje o określonej wielkości drobinowej; zaznaczyć przytem należy, że przez uwodornienie szkielet węglowy produktów rozpadu zachowuje się w swej pierwotnej wielkości lepiej niż w krakingu, gdzie polimeryzacja odgrywa tak znaczną rolę.

Obszerne studja Watermana i współpracowników[3]) wykazały, że hydrogenacja parafiny bez katalizatorów specjalnie dodanych daje szereg frakcyj, lżejszych niż materjał wyjściowy, składających się głównie z węglowodorów parafinowych obok około 10% olefin; znajdują się tam także nieznaczne ilości naftenów i ślady aromatów (toluol).

W obecnej pracy stwierdziliśmy, że oktadekan normalny daje podobne rezultaty. Także na parafinie polskiej o punkcie krzepnięcia wedle Żukowa 51,2° i średnim ciężarze molekularnym 353,5 (*ok.* C_{25}), którą hydrowaliśmy celem zbadania mechanizmu rozpadu, możemy potwierdzić w zupełności wyniki prac Watermana.

Oktadekan normalny $C_{18}H_{38}$ przygotowano w ilości 2 *kg* wychodząc z alkoholu stearylowego przez odwodnienie go pięciotlenkiem fosforu na n-oktadecen-1, a ten uwodorniono przy użyciu niklu na n-oktadekan.

Alkohol stearylowy (z firmy „Deutsche Hydrierwerke") o p. t. 58° dystylowano powoli w próżni 15 *mm* z nad 17% P_2O_5. Otrzymano n-oktadecen z wydatkiem 90,5% teorji. Oktadecen uwodorniono w 180° z 5% niklu aktywnego osadzonego na Al_2O_3 używając wodoru pod ciśnieniem 50 *atm*. Wodór dopełniano dwukrotnie. Produkt uwodornienia po odfiltrowaniu od niklu rektyfikowano w próżni 3 *mm Hg* w granicach 154° — 160°.

Otrzymany n-oktadekan miał następujące własności:

punkt topliwości: 27° (powinno być 28°),
temperatura wrzenia 95% dystyl. 157°—158° w 3 *mm Hg*
D^{28}_{4} : 0,7768 (powinno być 0,7768),
n^{28}_{D} 1,4367,
ciężar drobinowy 251,9 (teoretycznie 254),
punkt anilinowy 100,7°,
liczba jodowa według Hanusa 1,3 (teoretycznie 0,0).

Hydrowanie przeprowadzono w autoklawie rotacyjnym ogrzewanym elektrycznie. Temperatura reakcji 440° ± 1° przez 60 *min*.

Wodór[4]) wprowadzono w ilości 5,22% wagowych pod ciśnieniem 110 *atm* na zimno a w temperaturze reakcji ciśnienie wynosiło 265 *atm*. Po ostygnięciu autoklawu wypuszczono gazy reakcyjne w ilości 117 *l* na *mol* oktadekanu i gęstości 0,269 w stosunku do powietrza. Gazy te zawierały 80,2% wodoru, ślady węglowodorów nienasyconych i 15,7% gazów węglowodorowych nasyconych o średniej zawartości 2,06 węgli w drobinie. Z dat tych obliczono, że zużytych zostało do wysycenia produktów rozpadu 1,91% wagowych

*) Referat z powyższej pracy wygłoszono na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

[1]) Waterman i Perquin. J. Inst. Petr. Techn. 11, 36 (1925); Waterman i Blaauw, Chem. Zentr. 1926, I. 2759; Waterman i Perquin, Chem. Zentr. 1928, I, 991; Waterman, Tulleners i Dooren Chem. Zentr. 1933, I, 2024.

[2]) Ferris, Cowles i Henderson, Ind. Eng. Chem. 21, 1090 (1929).

[3]) Patrz odsyłacz [1]).

[4]) Wodór użyty był gazem technicznym o zawartości 98% czystego wodoru i gęstości 0,086 w stosunku do powietrza.

wodoru. Obliczono też, że waga gazów węglowodorowych wynosiła 9,41% wagowych lub 82,40% molowych na oktadekan wzięty do reakcji.

Obok gazów otrzymano 87,91% wagowych płynu lekko żółtego. Koks w reakcji nie nie powstawał. Zestawiając sumę gazów węglowodorowych i płynu otrzymanego z reakcji okazał się brak 2,68% wagowych określonych jako straty hydrogenacyjne. Trudno było ich uniknąć, gdyż były one spowodowane głównie gazami rozpuszczonemi w płynie (propan i butan, a częściowo prawdopodobnie i etan), które ulatniały się w czasie wydobywania płynu z autoklawu[5]).

Rektyfikację płynu przeprowadzono z 50 *cm* kolumną Widmera dystylując z szybkością 25 — 30 cm^3 na godzinę, przyczem gazy nieskondensowane na początku chwytano w absorberach z węglem aktywnym. Materjał wrzący powyżej 175° dystylowano dalej w próżni 15 *mm Hg*.

Frakcje odbierano w granicach wrzenia znanych węglowodorów parafinowych, a małe ilości wrące w interwałach między granicami wrzenia poszczególnych wielkości drobinowych dzielono wtórnie pomiędzy odpowiednie frakcje główne. Jakkolwiek podział nie był doskonały, mimo to otrzymane frakcje miały ciężar drobinowy i inne własności dosyć zgodne z odpowiedniemi węglowodorami parafinowymi. Szczególnie jeśli zważymy, że zawierały one obok węglowodorów parafinowych także około 10% węglowodorów innych klas, (ciężary gatunkowe i refrakcje były cokolwiek wyższe niż u całkowicie czystych parafin), to zgodność ta będzie zadawalająca.

We frakcjach oznaczano ciężar gatunkowy, współczynnik załamania światła, liczbę jodową wedle Hanusa, ciężar molekularny metodą kryoskopową w naftalinie i absorbcję w kwasie siarkowym 99 — 100%-owym. Od procentu materjału zaabsorbowanego w kwa-

[5]) Stratę powstałą przez zwilżanie ścian autoklawu wyeliminowano przez oznaczenie w ślepym eksperymencie i uwzględnienie w obliczeniach.

TABLICA I.

O k t a d e k a n.

Temperatura	$440^0 \pm 1^0$	Ciśnienie pocz.	110 *atm.*	W gazie % H_2	80,2	Otrz. płynu % wag.	87,91
Czas reakcji	60 *min.*	„ maksym.	265 „	„ „ % C_nH_{2n+2}	15,7	„ „ c. gat.	0,7166/20°
		„ po stygn.	87 „			„ „ l. jod.	15,7
% wodoru stos.	5,22% wag.	Litrów gazu na *mol*	117	W gaz. stos. $\frac{CO_2}{C_nH_{2n+2}}$ po spal.	2,06	„ „ barwa	lekko żółta
% wodoru zużyt.	1,91% „	Gęstość gazu	0,269				

Frakcja	T. wrzenia	% wag na mat. wyjść.	% molowy	D^{20}_4	n^{20}_D	pkt. anilin.	l. jod	% olef z liczb. jodow.	% arom.	pkt. anilin. po kwasie 100%	n^{20}_D po kwas. 100 %	Ciężar drobinowy pow. być	Ciężar drobinowy znaleziony
Gazy węglowodorow.		9,41	82,40										
Straty hydrogenac.		2,68	15,45[1])										
„ dystylacyjne		0,30	—										
Absorbery węglowe przy dystylacji		6,28	27,50[2])										
C_5	$19^0 - 45^0$	7,67	27,27	0,6219	1,3570	—	23,7	6,42	0		1,3568	72	
	$45^0 - 60^0$	0,12			1,3702								
C_6	$60^0 - 76^0$	7,28	22,12	0,6680	1,3807	$64,0^0$	21,4	7,07	2%	$67,7^0$	1,3788	86	
	$76^0 - 85^0$	0,30			1,3877								
C_7	$85^0 - 105^0$	7,54	19,53	0,6968	1,3950	$63,6^0$	20,1	7,75	1	$67,6^0$	1,3934	100	
C_8	$105^0 - 129^0$	7,06	16,26	0,7147	1,4046	$65,5^0$	19,4	8,55	1½	$68,7^0$	1,4026	114	
	$129^0 - 135^0$	0,52		0,7219	1,4069								
C_9	$135^0 - 155^0$	5,66	11,77	0,7287	1,4114	$69,0^0$	16,3	8,13	2½	$72,4^0$	1,4100	128	128,2
C_{10}	$155^0 - 175^0$	5,08	9,31	0,7397	1,4176	$72,6^0$	15,0	8,39	2½	$75,4^0$	1,4152	142	138,6
w 15 *mm* próżni													
C_{11}	$70^0 - 85^0$	4,38	7,25	0,7508	1,4236	$76,4^0$	12,0	7,27				156	153,5
C_{12}	$85^0 - 105^0$	4,62	6,94	0,7532	1,4244	$77,6^0$	11,7	7,73	2,0	$80,6^0$	1,4224	170	169,1
C_{13}	$105^0 - 120^0$	3,35	4,70	0,7580	1,4272	$81,2^0$	11,0	7,88		$83,6^0$	1,4250	184	180,9
C_{14}	$120^0 - 135^0$	3,09	4,01	0,7632	1,4304	$83,6^0$	9,3	7,18	2½	$86,0^0$	1,4285	198	195,6
C_{15}	$135^0 - 150^0$	3,02	3,69	0,7694	1,4335	$86,7^0$	9,0	7,44	1½	$88,5^0$	1,4318	212	207,7
C_{16}	$150^0 - 165^0$	2,97	3,40	0,7758	1,4364	$90,6^0$	7,9	7,00	3,0	$92,3^0$	1,4350	226	222,2
C_{17}	$165^0 - 178^0$	3,18	3,36	0,7799	1,4386	$94,4^0$	6,7	6,28	3½	96,0	1,4375	240	240,5
C_{18}	$178^0 - 192^0$	11,47	11,53	$0,7791^{28}$	$1,4383^{28}$	$100,0^0$	3,5	3,47	3½	$100,7^0$	$1,4379^{28}$	254	252,6
Pozostałość > 192^0		4,02	3,31	0,8035	1,4492	$106,0^0$	6,8	8,3		108,3	$1,4479^{20}$		308,6

[1]) Obliczone jako C_3H_8

[2]) „ „ C_4H_{10}

się odejmowano procent nienasyconych obliczonych z liczby jodowej i procent wyparowania (dla frakcji niskich); różnica dawała zawartość węglowodorów „aromatycznych”[6]). Po absorbcji oznaczano w pozostałości nasyconej punkt anilinowy i refrakcję. Punkty anilinowe wskazywały na obecność nieznacznych ilości węglowodorów naftenowych, gdyż były cokolwiek niższe, aniżeli u odpowiednich parafin.

Z własności poszczególnych frakcyj płynnych (tablica I) wynika, że składają się one głównie z węglowodorów parafinowych. Obok nich znajdują się także węglowodory nienasycone (7—8%) oraz małe ilości naftenów i ślady aromatów. We frakcji 76°—85° wykryto też ślady benzenu metodą Hofmanna i Höchtlen'a[7]), jako krystalicznego połączenia $Ni\,(CN)_2\,NH_3.\,C_6\,H_6$, natomiast obecności naftalenu nie stwierdzono.

Zawartość węglowodorów nieparafinowych oraz mała ilość pozostałości wrącej wyżej jak pierwotny oktadekan wskazują, że nie wszystkie produkty rozpadu zostały uwodornione. Hydrując inną próbkę oktadekanu w tych samych warunkach ale w obecności katalizatora znaleźliśmy, że liczby jodowe były kilkakrotnie niższe.

Kwestja termicznego rozpadu węglowodorów zajmuje już od szeregu lat wielu badaczy. Należy tu wymienić Berthelota, Habera, Englera, Sachanena, Hurda i chemików ze szkoły strasburskiej. Prace ostatnich lat podają interesujące tłomaczenia reakcyj krakowych. I tak Rice[8]) uważa, że węglowodory parafinowe przy rozpadzie termicznym dają rodniki, które w kolejnych zderzeniach z drobinami innemi rozbijają je, dając w następstwie nowe odmienne od pierwotnych drobiny i nowy rodnik. Dopiero po wielokrotnem przejściu przez takie „reakcje łańcuchowe” rodnik ma szansę spotkania się z innym rodnikiem i stworzenia drobiny zrównoważonej. Hague i Wheeler[9]) podają, że niski węglowodór parafinowy może się rozpaść na każdem wiązaniu, a O. Schmidt[10]) opierając się na pracach Calingaerta[11]), i Hurda[12]) uważa przeciwnie, że w krakingu istnieją specjalnie uprzywilejowane miejsca pękania drobin.

Ostatnio Frey i Hepp[13]) krakując najniższe człony szeregu parafinowego aż do heksanu włącznie otrzymali wyniki wskazujące, że węglowodory te pękają na wszystkich wiązaniach. Normalny pentan i heksan rozpadając się dają ciągłą gamę produktów malejącą w miarę wzrostu ciężaru drobinowego; jedynie metan znajdował się w mniejszej ilości, niż drobiny dwuwęglowe. Frey i Hepp zauważyli dalej, że n-heksan krakuje się dając około 2,5 mola produktów z jednego mola materjału wyjściowego. W tłomaczeniu tego zjawiska przytaczają wspomnianą teorję Rice'a łańcuchowych reakcyj rozpadu.

Na podstawie naszych doświadczeń z n-oktadekanem, a także parafiną uważamy, że można podejść do problemu rozpadu węglowodorów parafinowych z innej strony, mianowicie unikając tworzenia się wiązań podwójnych i zjawisk polimeryzacji w którym to celu zastosowaliśmy wodór pod wysokiem ciśnieniem.

n-Oktadekan $C_{18}\,H_{38}$ rozpada się pod wysokiem ciśnieniem wodoru w temperaturze 440° ± 1°, dając gazy i nieprzerwaną gamę produktów płynnych malejącą w miarę wzrostu ciężaru drobinowego cząsteczek od $C_5\,H_{12}$ do $C_{17}H_{36}$, obok dosyć poważnej ilości (11,5%) oktadekanu niezmienionego i 4,0% pozostałości wrącej wyżej od oktadekanu. Po odrzuceniu oktadekanu niezmienionego zestawiliśmy bilans molekuł w przeliczeniu na materjał rzeczywiście skrakowany.

TABLICA 2.

Wydatki molowe

Materjał wyjściowy	Oktadekan	Parafina	Parafin
Temperatura reakcji	440°	440°	446°
Niezmienionego materjału wyjściowego pozostało	11,5 %	3,51 %*)	1,42 %*)
Wydatki molowe na mol rzeczywiście skrakowanego materjału wyjściowego			
Gazy C_1 — C_4	141,60 %	179,24 %	252,55 %
C_5	30,80	39,73	46,42
C_6	24,99	32,54	33,65
C_7	22,06	27,15	31,10
C_8	18,37	23,02	24,53
C_9	13,32	16,00	16,50
C_{10}	10,26	13,70	14,94
C_{11}	8,19	9,83	9,24
C_{12}	7,84	8,37	8,34
C_{13}	5,31	7,31	6,87
C_{14}	4,53	6,22	4,96
C_{15}	4,17	4,88	4,03
C_{16}	3,84	4,30	3,32
C_{17}	3,79	3,49	1,80
C_{18}	—	3,54	2,24
$> C_{18}$	3,74	13,99	4,45
Suma produktów w % molowych	302,81 %	393,31 %	464,94 %

*) przez oznaczenie w pozostałości parafiny twardej metodą Holde'go.

[6]) Oznaczenie zawartości węglowodorów aromatycznych z pomocą kwasu siarkowego nie jest ścisłe. W naszym wypadku uważamy wyniki te raczej za zbyt wysokie.
[7]) Hofmann i Höchtlen, Ber. **36**, 1149 (1903).
[8]) Rice, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1959 (1931).
[9]) Hague i Wheeler, Fuel **8**, 560 (1929).
[10]) O. Schmidt, Z. phys. Chem. **159**, 337 (1932).
[11]) Calingaert, J. Am. Chem. Soc. **45**, 130 (1923).
[12]) Hurd, Pyrolysis of Carbon Compounds, New York 1929.
[13]) Frey i Hepp. Ind. Eng. Chem. **25**, 441 (1933).

Okazało się, że węglowodór badany dał około 303% molowych produktów rozpadu[14]). Pękając raz pierwotna drobina daje dwie drobiny, a pękając dwa razy trzy drobiny zdegradowane. W naszym więc wypadku drobiny oktadekanu uległy średnio rozpadowi dwukrotnemu, mamy więc do czynienia z rozpadami wtórnemi drobin już zdegradowanych, pomimo że część materjału wyjściowego wcale nie przereagowała.

Wedle dotychczasowych badań ciepło wiązania węglowego w łańcuchu normalnym[15]) jest jednakowe dla każdego wiązania i wynosi około 71 *kal.* Rozbicie wiązania jest reakcją endotermiczną i trudno przypuścić, żeby następowało równocześnie w kilku miejscach tej samej drobiny, natomiast uzasadnione jest równe prawdopodobieństwo pęknięcia każdego wiązania.

Szereg własności fizycznych i badania roentgenograficzne wskazują na ścisłą addytywność w łańcuchu węglowym normalnym i są dalszą wskazówką, że niema jakichś uprzywilejowanych punktów pęknięcia. Prawdopodobnie tylko wią anie grupy metylowej na końcu łańcucha — CH_2 — CH_3 wyróżnia się trwałością od reszty wiązań, naco wskazywałyby wyniki badań Frey'a i Hepp'a[16]) W naszych badaniach jednak nie zwróciliśmy uwagi na to specjalne stanowisko wiązania krańcowego, gdyż w braku odpowiedniego aparatu nie mogliśmy wykonać analizy frakcjonowanej gazów. Uważamy jednak, że ta różnica trwałości wiązania krańcowego nie wpływa zbytnio na ogólny obraz rozpadu węglowodorów o wielkiej ilości wiązań i dlatego będziemy ją eliminować z naszych rozważań.

[14]) W niniejszej pracy omawiamy jedynie wiązania węglowe C — C i jako produkty pęknięcia traktujemy jedynie drobiny węglowodorowe, abstrahując od kwestji rozpadu wiązań C — H.

[15]) Zdaje się, że wiązania na węglu trzeciorzędnym i czwartorzędnym mają trochę inną energję, jednak rozważania nasze dotyczą tylko łańcuchów nierozgałęzionych.

[16]) l. c.

TABLICA 3.

P a r a f i n a

Temperatura 440⁰ — Ciśnienie początk. 110 *atm.* — W gazie: % H_2 80,1 — Otrz. płynu % wag. 87,92
Czas reakcji 60 *min.* — ,, maksym. 270 ,, — % C_nH_{2n+2} 16,5 — ,, ,, c. gat. 0,7216/20⁰
,, po ostygn. 88 ,,
% wodoru stos. 5,22% wag. — Litrów gazu na mol 162,4 — W gaz. stos. $\frac{CO_2}{C_nH_{2n+2}}$ po spal. 1,95 — ,, ,, l. jod 16,0
% wodoru zużyt. 1,94% ,, — Gęstość gazu 0,271 — ,, ,, barwa lekko żółta

Frakcja	T. wrzenia	% wag na mat. wyjść.	% molowy	D^{20}_{4}	n^{20}_{D}	pkt. anilin	l. jod.	% olef. z liczb. jod.	% arom	po absorbcji pkt anilin	n^{20}_{D} po kwasie 100 %	Ciężar drobinowy pow. być	Ciężar drobinowy znalezione
Gazy węglowodorow.		9,37	119,36										
Straty hydrogen.		2,71	21,77¹)										
,, dystylac.		1,74											
Absorbery węglowe przy dystyl.		5,22	31,82²)										
C_5	19⁰ — 45⁰	7,71	38,34	0,6241	1,3585		17,9	4,9	1½		1,3581	72	
	45⁰ — 60⁰	0,26			1,3678		19,2	5,6					
C_6	60⁰ — 76⁰	7,07	31,40	0,6722	1,3820	62,4⁰	19,8	6,5	0	66,4⁰	1,3803	86	
	76⁰ — 85₀	0,75		0,6869	1,3885		19,0	6,6					
C_7	85⁰ — 105⁰	7,07	26,20	0,7031	1,3976	61,6⁰	18,0	7,0	2	66,5⁰	1,3955	100	
C_8	105⁰ — 130⁰	6,84	22,20	0,7173	1,4056	63,2⁰	17,5	7,5	2½	68,2⁰	1,4032	114	
	130⁰ — 135⁰	0,74		0,7268	1,4101		16,4	7,7					
C_9	135⁰ — 155⁰	5,15	15,43	0,7328	1,4134	67,5⁰	16,3	8,1	3	71,5⁰	1,4104	128	127,6
C_{10}	155⁰ — 175⁰	5,21	13,22	0,7419	1,4183	72,0⁰	15,2	8,4	3½	74,6⁰	1,4149	142	137,7
w 15 *mm* próżni													
C_{11}	71⁰ — 85⁰	4,13	9,49	0,7516	1,4232		14,3	8,6				156	153,8
C_{12}	85⁰ — 105⁰	3,95	8,08	0,7546	1,4257		13,6	9,0	3		1,4227	170	172,8
C_{13}	105⁰ — 120⁰	3,61	7,05	0,7608	1,4285		12,5	9,0				184	181,0
C_{14}	120⁰ — 135⁰	3,34	6,00	0,7654	1,4315		11,9	9,2	1½		1,4288	198	196,9
C_{15}	135⁰ — 150⁰	2,84	4,71	0,7720	1,4345		10,0	8,3				212	213,3
C_{16}	150⁰ — 165⁰	2,62	4,15	0,7783	1,4373	88,5⁰	9,8	8,4	2	90,7⁰	1,4351	226	223,2
C_{17}	165⁰ — 178⁰	2,27	3,37	0,7829	1,4397		9,5	9,0				240	238,5
C_{18}	178⁰ — 192⁰	2,45	3,42	0,7850	1,4417		8,6	8,5	2½		1,4397	254	253,1
Pozostałość > 192⁰		14,95	17,01	0,7900⁴⁰⁰	1,4422⁴⁰⁰		8,4	10,3		109.6⁰	1,4409⁴⁰⁰		310,7

¹) Obliczone jako C_3H_8

²) ,, ,, C_4H_{10}

Zakładając więc równą szansę pęknięcia na każdem wiązaniu[17]) danej drobiny wyobraźmy sobie, że mol parafinu normalnego $C_n H_{2n+2}$ został poddany działaniu wysokiej temperatury, tak że jego drobiny pękają raz, każda na innem wiązaniu. Otrzymamy wtedy jako rezultat tego rozpadu (pierwszorzędnego) wszystkie wielkości od C_1 do C_{n-1} w stosunkach równomolekularnych. Następuje jednak zaraz potem rozpad dalszy. Mamy do czynienia teraz z mieszaniną homologów o różnej trwałości termicznej przyczem różnice te polegają na różnej szybkości rozpadu; drobiny mniejsze są trwalsze, niż wyższe ich homologi. Otóż każdy homolog może pękać wedle schematu podanego dla hipotetycznego rozpadu pierwszorzędnego t. j. na różnych wiązaniach, ale poszczególne wielkości molekularne ze względu na różną trwałość termiczną ulegną rozpadowi w większym lub mniejszym procencie. Drobiny większe jako mniej trwałe rozpadną się szybciej. Rezultatem rozpadu dalszego będzie więc zwiększenie się ilości drobin mniejszych kosztem większych i ogólne zwiększenie ilości drobin.

Poparciem doświadczalnem tej hipotezy są wyniki rozpadu oktadekanu i parafiny. Przypuszczalnie wedle podanego schematu rozpadają się także i inne węglowodory o łańcuchu normalnym, posiadające większą ilość wiązań. Wymieniona już praca Frey'a i Hepp'a nad krakingiem n-heksanu, praca Gault'a i Hessel'a[18]) omawiająca rozpad termiczny n-heksadekanu oraz praca jednego z nas[19]) dotycząca krakingu n-heksadecenu dają materjał stanowiący dalszy dowód eksperymentalny, że węglowodory parafinowe pod ciśnieniem atmosferycznem lub nawet niższem krakują się dając gamę ciągłą produktów,

[17]) Prawdopodobnie szansa ta nie jest ściśle równa dla wszystkich wiązań, gdyż rozpad ten podlega jeszcze innym prawom, ale z naszych doświadczeń wynikałoby, że wpływ ich jest mały.

[18]) Gault i Hessel, Ann. Chim. II. 209 — 268 (1924).
[19]) A. Szayna, Przemysł Naftowy 5, 38 (1930).

TABLICA 4.

P a r a f i n a.

Temperatura	446^0	Ciśnienie pocz.	110 atm	W gazie % H_2	72,2%	Otrz. płynu % wag.	80,48
Czas reakcji	60 *min*	,, maksym.	275 ,,	,, ,, % C_nH_{2n+2}	23,8%	,, ,, c. gat.	0,7068/20
% wag. wodoru stosowany	5,22% wag.	,, po ostygn.	80 ,,			,, ,, l. jod.	15,12
% wag. wodoru zużyty	2,17%	Litrów gazu na *mol*	167,9	W gaz. stos. $\frac{CO_2}{C_nH_{2n+2}}$ po spal.	2,32	,, ,, barwa	żółtawa
		Gęstość gazu	0,365				

Frakcja	T. wrzenia	% wag na mat. wyjść	% molowy	D_4^{20}	n_D^{20}	pkt. anilin.	l. jod.	% olef. z liczb. jodow.	% arom. H_2SO_4 100 %	po absorbcji pkt. anilin.	n_D^{20} po kwasie 100 %	Ciężar drobinowy pow. być	Ciężar drobinowy znaleziony
Gazy węglowodorow.		15,64	178,01										
Straty hydrogenac.		3,88	31,17[1])										
,, dystylacyjne		2,26	—										
Absorbery węglowe przy dystylacji		6,53	39,80[2])										
C_5	10^0 — 45^0	9,20	45,76	0,6243	1,3581		15,5	4,3			1,3567	72	
	45^0 — 60^0	0,25			1,3712		20,5						
C_6	60^0 — 76^0	7,60	33,17	0,6741	1,3834	$62,3^0$	17,8	5,9	4	$65,8^0$	1,3812	86	
	76^0 — 85^0	0,87		0,6930	1,3926		17,5						
C_7	85^0 — 105^0	8,14	30,65	0,7033	1,3976	$60,6^0$	17,7	6,8	1	$64,5^0$	1,3944	100	
C_8	105^0 — 129^0	7,68	24,19	0,7213	1,4075	$62,8^0$	17,6	7,8	0	$67,3^0$	1,4038	114	
	129^0 — 135^0	0,60		0,7275	1,4108		16,3						
C_9	135^0 — 155^0	5,41	16,26	0,7357	1,4148	$67,8^0$	16,3	8,1	0	$71,2^0$	1,4116	128	128,2
C_{10}	155^0 — 175^0	5,71	14,73	0,7462	1,4200	$71,0^0$	15,5	8,7	0	$73,3^0$	1,4168	142	137,0
w 15 m/m próżni													
C_{11}	70^0 — 85^0	4,06	9,11	0,7615	1,4271		15,2	9,2	0	$76,4^0$	1,4236	156	157,5
C_{12}	85^0 — 105^0	3,98	8,22	0,7640	1,4291	$76,0^0$	14,1	9,3	1/2	$80,5^0$	1,4254	170	171,1
C_{13}	105^0 — 120^0	3,50	6,77	0,7697	1,4325		12,9	9,3				184	182,8
C_{14}	120^0 — 135^0	2,70	4,89	0,7746	1,4360					$87,0^0$	1,4363	198	195,2
C_{15}	135^0 — 150^0	2,38	3,97	0,7811	1,4385		11,4	9,4				212	
C_{16}	150^0 — 155^0	2,10	3,27	0,7862	1,4411	$91,8^0$	11,2	9,9		$94,0^0$	1,4382	226	227,0
C_{17}	165^0 — 178^0	1,22	1,78	0,7906	1,4431					$97,0^0$	1,4410	240	243,1
C_{18}	178^0 — 192^0	1,56	2,21	0,7935	1,4451	$97,5^0$	9,7	9,6				254	249,7
Pozostał.	> 192^0	4,73	5,81	$0,7935^{40^0}$	$1,4440^{40^0}$		8,1	9,1		$109,5^0$	$1,4422^{40^0}$		287,6

[1]) Obliczone jako C_3H_8.
[2]) ,, ,, C_4H_{10}.

w której poszczególne frakcje maleją w miarę wzrostu ich temperatur wrzenia, przyczem rozpad jest głębszy aniżeli pierwszorzędny.

Wpływ temperatury możemy zauważyć porównując rezultaty rozpadu parafiny w $440^0 \pm 1^0$ i $446^0 \pm 1^0$ (tablice III i IV). Z podwyższeniem temperatury rozpad staje się głębszy, coraz więcej materjału wyjściowego ulega skrakowaniu i powstaje coraz więcej moli produktów degradacji termicznej; rozpady wtórne sięgają coraz głębiej, a rezultatem ich jest coraz jaskrawsza różnica między wielką ilością drobin lekkich, a coraz malejącą ilością molekuł ciężkich (tablica II). W temperaturze 440^0, 3,51% parafiny nie ulega rozbiciu, a z mola (średni ciężar drobinowy parafiny badanej wynosi 353,5), który rzeczywiście uległ rozpadowi, otrzymujemy produktów degradacji 393% molowych. W temperaturze 446^0 pozostaje już tylko 1,42% parafiny, a z mola, który uległ rozpadowi powstaje 465% molowych produktów[20]).

Ze wzrostem temperatury rozpadu gama produktów wykazuje nadwyżkę drobin lekkich i coraz znaczniejsze zmniejszanie się frakcyj ciężkich. Wskazuje to na coraz dalszy rozpad drobin cięższych i powstawanie z nich coraz nowych ilości drobin lekkich.

W obu badanych wypadkach logarytm wydatków molowych frakcyj C_5 do C_{16} jest w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalny do ilości atomów węgla zawartych w ich drobinach. Jak już zaznaczyliśmy poprzednio przy oktadekanie i tu nie mogliśmy z braku odpowiedniego aparatu określić ilości poszczególnych frakcyj gazowych, a tylko ich przybliżoną sumę, możliwe więc, że ilość moli CH_4 okaże się wyjątkowo mniejsza, niż drobin dwuwęglowych[21]). Nie wpływa to jednak na ogólny obraz rozpadu t. zn. że przy rozpadzie głębszym od pierwszorzędnego otrzymujemy ciągłą gamę drobin zdegradowanych, malejącą w miarę wzrostu ciężaru drobinowego produktów rozpadu.

[20]) Przeciętnie więc 1 mol parafiny w 440^0 rozpada się 3 razy, a w 446^0 $3^2/_3$ razy, podczas gdy mniejszy mol oktadekanu rozpada się średnio 2 razy. Prawdopodobnie drobiny małe powstałe w rozpadzie pierwszorzędnym nie ulegają dalej rozpadowi, a zato drobiny wielkie będą rozpadać się wielokrotnie. Stąd też oktadekan o ciężarze drobinowym 254 jest trwalszy niż wyżej molekularna parafina; i więcej oktadekanu opiera się rozpadowi w identycznych warunkach.

[21]) Molowa suma węglowodorów gazowych $C_1 + C_2 + C_3 + C_4$ znaleziona przez nas doświadczalnie jest niższa, od obliczonej z ekstrapolacji równań empirycznych: $lm = -an + b$ (lm = logarytm % molowego frakcji; n = ilość atomów węgla w drobinie; a i b = współczynniki)

Przedstawiona hypoteza jest próbą wy tłómaczenia rozpadu termicznego węglowo dorów parafinowych normalnych o łańcu chach większych niż pięciowęglowe. Dals badania przeprowadzone innemi, bardzi dokładnemi metodami, wykażą możliw istnienie pewnych drobnych różnic w trw łości poszczególnych wiązań wewnętrzny w łańcuchu, jednak już teraz zauważyć moż że różnice te, o ile istnieją za wyjątkiem wi zania krańcowego nie mogą być wielkie.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde n-Octadecan und Paraffin einer destruktiv Hochdruck-Hydrierung unterworfen. Die flüssigen Produk bestehen in der Hauptmasse aus Paraffinen neben *ca* 7 an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und unbedeutend Mengen von Naphtenen und Aromaten.

Bei der Spalthydrierung ergeben diese Kohlenwass stoffe eine kontinuierliche Stufenreihe von Fraktionen, d mit wachsendem Molekulargewicht an Ausbeute abnehm (Tafel II). Obwohl das Ausgangsmaterial nicht vollständ gespalten wurde, so beträgt doch die Menge der Spaltung produkte über 2 Mole auf 1 Mol des gekrackten Ausgang materials. Es finden also mehrgradige Spaltungen statt.

Es wird angenommen, dass ein Paraffinkohlenwasserst mit einer langen normalen Kette in der ersten hypothetisch Spaltungsphase nur einmal gespalten wird, so aber, da für eine jede Bindungsstelle die gleiche Spaltungsmöglichk besteht, dass also die Anzahl der Moleküle, welche an de selben Stelle bersten, gleich ist für jede Bindunsgstelle. S ergibt annäherungsweise ein äquimolekulares Gemenge vo Homologen, mit kleineren Kohlenstoffketten als das Au gangsparaffin. In der nächstfolgenden Phase finden ga analoge Spaltungsvorgänge an den gebildeten erstphasig Spaltprodukten statt, doch zerfallen die grossen Molekülarte ihrer kleineren thermischen Resistenz gemäss, in eine höheren Grade als die resistenteren kleinen Molekülarte

Als Resultat dieser Spaltungsvorgänge ist folgendes z verzeichnen:

a) Aus einem Mol Ausgangskohlenwassertoff, welch tatsächlich gespalten wurde, werden mehr als 2 Mole the mische Degradationsprodukte erhalten.

b) Mit fortschreitender Spaltung werden immer meh kleinere Molekülarten auf Kosten der grösseren, gebild und immer weitere Mengen des Ausgangsmaterials werde verarbeitet.

c) Die Spaltungsprodukte bilden eine ununterbrochen Stufenreihe von Kohlenwasserstoffen, deren Repräsentante mit wachsendem Molekulargewicht in abnehmenden Menge vertreten sind.

Laboratorium für Petroleumtechnologi
an der Technischen Hochschule
in Lwów. Polen.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

D. Sidersky, ing. chim., Aide Mémoire de Chimie Appliquée, Paris et Liège, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, 1934, XXXII + 982 str. (16 × 18), z rysunkami i licznemi tablicami. Cena: 180 fr. fr. + 6 fr.

Obszerne to dzieło, bardzo pięknie wydane przez firmę Béranger, wyszło z pod pióra p. D. Sidersky'ego, dobrze znanego autora licznych podręczników w zakresie chemji i technologji przemysłu rolnego. Zgodnie z tytułem książka ta podaje w treściwem ujęciu, głównie w postaci tablic, wiadomości, potrzebne w codziennej praktyce inżynierowi chemikowi.

Znajdujemy więc w niej kolejno: praktycznie ułożone dane matematyczne, dane o miarach, tablice ciężarów atomowych, tablice głównych związków nieorganicznych i organicznych, liczne tablice, dotyczące różnych stałych fizycznych, tablice analityczne, dane dotyczące skręcalności optycznej, refraktometrji, termochemji, głównych rodzajów paliwa i wiele innych.

W części II mamy ciekawy rozdział, dotyczący historji francuskiego przemysłu chemicznego, postępów w dziedzinie syntezy organicznej, w dziedzinie metalurgji, wyrobu szkła i t. d.; obficie zebrane dane dotyczące chemji rolnej i produktów spożywczych i t. d. Pozatem ciekawy i praktycznie ułożony rozdział o urządzeniu laboratorjum fabrycznego, przygotowaniu płynów mianowanych i t. p. Pożytecznym jest rozdział o prawodawstwie różnych krajów, dotyczącem patentów na wynalazki, o hygienie przemysłowej w przemyśle chemicznym i t. d.

Jak w każdem tak obszrenem i wielostronnem dziele możnaby i w tej książce odnaleźć pewne usterki szczegółowe. Okupuje je jednak racjonalność ogólnego układu dzieła i obfitość jego treści. Dzieło to może w dużej mierze zastąpić rozpowszechniony także w Polsce niemiecki „Chemiker-Kalender" i przynieść niewątpliwą korzyść każdemu inżynierowi-chemikowi.

K. Smoleński.

Dr. Inż. Jarosław Doliński. *Ćwiczenia szkolne z dziedziny gazu węglowego.* Kraków. Nakładem „Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich", 1934, 8°, str. 57. Cena 2 zł. Skład wyłączny w Redakcji „Gaz i Woda", Kraków, Gazownia Miejska.

Książka ta, według tytułu przeznaczona dla nauczyciela i ucznia, zawiera także ogólne wiadomości z gazownictwa, przedstawione poprawnie, jasno i zajmująco. Została ona słusznie nagrodzona pierwszą nagrodą na konkursie „Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich". Autor, znany, twórczo pracujący teoretyk i praktyk, usunął przez jej wydanie poważną lukę w naszem piśmiennictwie dydaktycznem, a zarazem umożliwił tym, którzy interesują się gazownictwem i jego znaczeniem, poznanie go w ostatnim stopniu rozwojowym.

Ze stanowiska dydaktycznego, a zarazem produkcji gazu węglowego, słusznie zauważa autor, że gaz nie jest dzisiaj w pracowniach szkolnych używany do doświadczeń i ćwiczeń, lecz tylko jako źródło ciepła. A jednak jak się pokazuje po przeczytaniu dziełka, stanowić on może poważny rozdział w nauce chemji. Już sam praktyczny przeważnie charakter ćwiczeń — jest ich wraz z doświadczeniami 51 — przemawia za tem, że ich przerobienie będzie posiadać niemałą wartość wychowawczą i intelektualną. Ćwiczenia zaopatrzone są w oryginalne, piękne rysunki, oraz wskazówki, odnoszące się do potrzebnych materjałów i przyrządów, zresztą łatwo dostępnych, tak, że ich przerobienie nie napotka na żadne trudności, gdzie gaz jest pod ręką. Ćwiczenia obejmują rodzaje węgla i ich własności, dystylację, własności produktów ubocznych, gaz jako źródło ciepła, siły i światła. Wiele z nich jest naprawdę pięknych, jak np. wyznaczanie natężenia światła zapomocą gazowego papieru fotograficznego, doświadczenie z motorem gazowym. Część ćwiczeń jest ilościowa, część jakościowa.

Rozdziały ogólne, które można czytać niezależnie od doświadczeń, obejmują powstawanie węgla, jego rodzaje, produkcję w Polsce, przebieg produkcji gazu, produkty gazowania, gaz jako źródło ciepła, siły i światła. Są one ilustrowane doskonałemi rysunkami (np. rzeczywiście dobry schemat gazowni, nie przypominający wcale tuzinkowych schematów podręcznikowych, z których niema się pojęcia o gazowni), diagramami, oraz odpowiedniemi zestawieniami statystycznemi, między któremi uderza nas znikomo mała konsumcja gazu węglowego u nas w porównaniu z zagranicą. Podczas gdy Niemcy produkują przeszło 3 miljardy m^3 rocznie, my tylko 170 miljonów. Podczas gdy w Anglji przypada na mieszkańca rocznie m^3 189, w Niemczech 55, w Szwajcarji 48, u nas tylko 6.

Książka, pisana językiem zupełnie poprawnym, czyta się z wielkiem zajęciem. Ze względu na swe znaczenie ogólne powinna znaleźć się nie tylko w bibljotekach nauczycielskich ale i uczniowskich. *Dr. E. Stamm*, Kraków.

Hipolit Lucjan Ostrowski. *Propaganda farmaceutyczna, jej cel i metody.* Warszawa, sr. 1933, 114. 8). Nakładcy nie podano.

Treść: Wstęp. Propaganda farmaceutyczna. Propagator. Ogłoszenia farmaceutyczne. Listy i druki propagandowe. Próby i upominki. Apteka i biuro. Bibljografja i czasopisma.

Archiwum Chemji i Farmacji. Ukazało się nowe naukowe wydawnictwo chemiczne pod powyższym tytułem wydawane staraniem Działu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny. Cena zeszytu Zł. 3 — tomu (4 zeszyty czyli 256 stron) Zł. 12. Zakres pisma jak widać z pierwszego zeszytu obejmuje zasięg rozgraniczony dotąd pomiędzy Roczniki Chemji, Roczniki Farmacji oraz Przemysł Chemiczny. Jest rzeczą bardzo pocieszającą, że mimo trudnych warunków dzisiejszych znajdują się fundusze na nowe wydawnictwa naukowe, nawet wtedy, gdy niema bezwzględnej konieczności ich powstania. Adres Redakcji i Administracji nowego pisma: Dr. M. Dominikiewicz, Dyrektor Działu Chemji Państwowego Zakładu Higjeny, Warszawa, Chocimska 24.

Wiadomości bieżące

Nouvelle du jour

† **Camille A. Matignon.** W ostatniej chwili doszła nas smutna wiadomość o nagłym zgonie, w dniu 18 marca 1934 r. Członka Honorowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Prezesa Zarządu Francuskiego Towarzystwa Chemicznego, Członka Instytutu, Kawalera Legji Honorowej przy Collège de France, Redaktora „Chimie et Industrie", przyjaciela polskiej rodziny chemicznej Kamila Matignon.

Urodzony w roku 1867 był od roku 1892 doktorem nauk przyrodniczych. Swoją działalność naukową rozpoczął pracami eksperymentalnemi z dziedziny chemji nieorganicznej nad węglikami metali alkalicznych i metalicznemi pochodnemi acetylenu. Główne jego prace z tego okresu dotyczą jednak podstawowych badań nad związkami rzadkich metali: neodymu, prazeodymu, samaru, itru i iterbu.

W dziedzinie termochemji K. Matignon wykonał zrazu wspólnie z Berthelotem liczne pomiary ciepła spalania związków organicznych, także szeregu gazów, w bombie kalorymetrycznej.



C. Matignou i W. P. Jarrisers na III Zjeździe Chemików Polskich w drodze do Mościc.

W dziedzinie zagadnień przemysłowych osiągnął Matignon znakomite wyniki w badaniach nad aluminotermicznem otrzymywaniem metali, nad syntezą mocznika zapomocą amonjaku, otrzymywaniem siarczanu amonu z gipsu, nad ekonomicznem wyzyskaniem reakcji utleniania w fabrykacji kwasu azotowego i w wielu innych dziedzinach.

K. Matignon był zawsze gorącym naszym przyjacielem i zwolennikiem sojuszu Francji z Polską. Już w r. 1922, podczas Kongresu Chemji Przemysłowej w Marsylji, K. Matignon w wykładzie publicznym, na plenarnem posiedzeniu Zjazdu, dowodził, jaką wielką rolę powinno odegrać przydzielenie Chorzowa wraz z fabryką nawozów azotowych do Polski.

Słyszeliśmy Go na Zjeździe Ch. P. w Poznaniu mówiącego tak cielkawie o roli węgla i nafty jako podstawowych surowców oraz na III Zjeździe we Lwowie, gdzie rzucał bardzo ciekawe ideje, o możliwości produkcji zupełnie nowego typu nawozów sztucznych.

Zawsze był pełen entuzjazmu i życzliwości, zawsze podkreślał nasze sukcesy, nasze źródła sił, i potrafił wyrażać swój podziw dla stron najbardziej nieoczekiwanych omawianej w danej chwili dziedziny. Zawsze był pełen wiary w naszą przyszłość i wręcz nam to mówił: nie jesteście małem ludem, jesteście wielkim narodem, macie wszelkie dane, tylko wierzcie w swą przyszłość i bądźcie sobą.

To też wiadomość o nieoczekiwanej śmierci Kamila Matignon z pewnością napełni serca wszystkich chemików polskich głębokim żalem.

L. Suchowiak.

Fritz Haber. Gdy w roku 1928 po raz pierwszy po wojnie światowej spotkałem Habera zrobił on na mnie wrażenie człowieka, który niedługo już pracować będzie. Że trapiła go choroba, że nie czuł już w sobie tych sił, którym swe doniosłe czyny na polu nauki i techniki zawdzięcza, czytać możemy między wierszami w notatce w Zeit. f. Electrochemie, poświęconej uczczeniu 60 letniej rocznicy urodzin jego przyjaciela Bredziga. Od tego czasu przeszło jednak 5 lat z górą, podczas których reprezentował Niemcy w Prezydjum Unji Międzynarodowej Chemicznej, wykonał szereg interesujących prac nad utlenianiem siarczynów, jako charakterystycznym przykładzie tak zwanych reakcyj łańcuchowych. Na zakończenie tych prac wypowiedział ważki pogląd, że zapewne wielka ilość reakcyj w chemji organicznej, a w szczególności procesy biochemiczne przyspieszane przez enzymy należą do kategorji reakcyj łańcuchowych, i w ten sposób zainicjował badania, które zapewne rzucą radykalne światło na tę trudną dziedzinę zjawisk. Zmogła go ostatecznie zmiana stosunków politycznych w Niemczech, którą głęboko odczuł ze względu na swe pochodzenie. Wkrótce, po ustąpieniu z prowadzonego od roku 1911 Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische Chemie, zmarł w Szwajcarji. Nie pomogły mu zasługi w dziedzinie zaopatrzenia w związki azotowe, które nazwisko jego zachowają nazawsze w historji nauki technicznej, jako jednego z tych, co do zapewnienia ludzkości chleba się przyczynili i w dziedzinie gazów bojowych, gdzie akcję niszczycielską, przezeń prowadzoną, przeklinały miljony i za którą zapłacił tragedją w rodzinie.

Fritz Haber urodził się w roku 1868 w Wrocławiu, pracę doktorską wykonał pod kierunkiem Liebermanna, porzucił jednak wkrótce czystą chemję organiczną i zajął się studjami z dziedziny chemji fizycznej, termodynamiki i jej zastosowaniem w praktyce. Rozprawa habilitacyjna i szereg innych w pierwszym okresie pracy samodzielnej poświęcone są rozkładowi i spalaniu węglowodorów w wysokich temperaturach. Wśród prac nad gazem świetlnym znajduje się praca wykonana z naszym rodakiem Leśkiewiczem.

W badaniach dalszych zajmuje się Haber czas dłuższy zagadnieniami elektrochemicznemi, wśród których wymienić należy studja nad redukcją elektrolityczną nitrozwiązków aromatycznych, nad ogniwem paliwowem, zjawiskami pasywności metali, nad stałemi elektrolitami, prądami błądzącemi i siłami na granicach faz. Wśród rozpraw z tej dziedziny znajdują się prace wykonane wspólnie z naszemi rodakami prof. Brunerem, prof. Tołłoczką, prof. Klemensiewiczem i niżej podpisanym.

Owocem pierwszego okresu studjów elektrochemicznych jest wydany w roku 1898 świetny „Podręcznik elektrochemji technicznej na podstawie teoretycznej", który obok ogłoszo-

nego w r. 1903 sprawozdania z podróży naukowej do Stanów Zjednoczonych do dziś dnia służyć może za wzór jasnego ujęcia zagadnień elektrochemicznych. Już w tym „elektrochemicznym" okresie badań pracuje Haber jednocześnie nad innemi zagadnieniami — autooksydacją i równowagami w układach gazowych. Ta ostatnia dziedzina zjawisk zaczyna zajmować go coraz więcej, bada reakcję Deacona, równowagę gazu wodnego i t. p. W związku z wykładami w Politechnice w Karlsruhe opracowuje „Termodynamikę reakcyj technicznych", w której w mistrzowski sposób uczy stosowania zasad termodynamiki do zagadnień technicznych; jest on tu bardzo bliski wypowiedzenia t. zw. trzeciej zasady termodynamiki t. j. twierdzenia Nernsta. Nie zdecydował się jednak na postawienie kropki nad i, czysto teoretyczny umysł Nernsta zwyciężył.

Jednocześnie niemal jednak zaznaczyła się zdecydowana wyższość Habera w dziedzinie umiejętności wiązania nauki z zagadnieniami technicznemi. Obaj uczeni zaczęli jednocześnie niemal pracę nad syntezą amonjaku pod ciśnieniem, tu jednak Nerstowi z kolei zabrakło odwagi wielkiej decyzji w sprawie zastosowania technicznego tej reakcji, nie wierzył on w możność opanowania na wielką skalę techniki wysokich ciśnień. To też zasługa przeprowadzenia syntezy amonjaku w skali laboratoryjnej, później półtechnicznej, zainteresowania wynikami doświadczeń Badeńskiej Fabryki Aniliny i Sody należy bezsprzecznie do Habera. Od doświadczeń w laboratorjum w politechnice w Karlsruhe do zbudowania fabryki w Oppau trzeba było przebyć drogę daleką i nic dziwnego, że wśród laureatów Nobla znajdujemy nazwisko nietylko Habera, lecz również i Boscha, który wraz z współpracownikami Mittaschem i Lappe'm ideję Habera w fabrykach w życie wprowadził. Haber był jednak pierwszym, który zdecydował się prowadzić reakcję chemiczną pod wysokiem ciśnieniem i dał w ten sposób początek rozwoju dziś bodaj najważniejszego działu technologji chemicznej.

Nie tylko jednak reakcja syntezy amonjaku, której wiele pięknych prac, wykonanych z najlepszymi swemi współpracownikami poświęcił, zajmuje Habera w ostatnich latach pracy w laboratorjum politechniki w Karlsruhe. Do tego okresu należy badanie reakcyj w płomieniu, badania nad otrzymywaniem *NO* w łuku elektrycznem, wreszcie praca nad wydzielaniem elektronów przy reakcjach metali i nad analizą optyczną gazów przemysłowych.

W roku 1911 przechodzi do Berlina na stanowisko kierownika Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische Chemie; wkrótce potem obejmuje katedrę technologji chemicznej w Uniwersytecie Berlińskim. W instytucie swym gromadzi liczne grono współpracowników, wśród których wymienić należy Freudlich'a, Polanyi'ego i Bonhoeffer'a, kierując swe zainteresowania głównie w dziedzinę fizyki chemicznej.

W teorji adsorbcji z roku 1914 poraz pierwszy mówi o siłach przyciągających, które łączą atomy w siatce, na powierzchni zaś częściowo nie wysycone, jakgdyby promieniują nazewnątrz i wysycają się cząsteczkami zaadsorbowanego gazu. W rozprawie „o powstawaniu osadów bezkształtnych i o zolach krystalicznych" daje ważne przyczynki teoretyczne do poznania procesów powstawania nowych faz, wprowadzając nowe pojęcie — szybkości skupiania się cząsteczek (Häufungsgeschwindigkeit) i szybkości układania się ich w formy uporządkowane (Ordnungsgeschwindigkeit). Interesuje go zagadnienie deformacji jonów: pracuje nad występowaniem widm pasmowych przy reakcjach chemicznych, studjuje w ten sposób zjawisko płomienia. Bada zjawiska chemiluminescencji występującej przy reakcjach między atomami metali alkalicznych z cząsteczkami chlorowców, jako przykład wzbudzania atomów drogą chemiczną.

Z prac z innego zakresu wymienić należy studja nad oznaczeniem śladów złota w wodzie morskiej i obaleniem wniosków Miethe'go w sprawie otrzymania złota z rtęci. Na okres berliński przypada nagroda Nobla przyznana w 1920 i szeroka działalność odczytowa i organizacyjna. W szeregu odczytów i wykładów daje nader jasną charakterystykę zadań i kierunków rozwoju wiedzy chemicznej i technicznej, cenną szczególnie dla młodych czytelników, pomimo że pewne poglądy autora, związane z jego działalnością polityczną i wojskową nas razić mogą.

Odszedł wielki badacz i potężny duch twórczy, którego cenić musimy pomimo wątpliwości, jakie pewne strony jego działalności budzić mogły. *J. Zawadzki.*

Odczyt chemika holenderskiego o Polsce. W Towarzystwie Holenderskiem w Bazylei dnia 2 marca r. b. wygłosił dr. W. Bladergroen, współpracownik fabryki Sandoz, dla swych rodaków odczyt o Polsce. Był to formalny „wieczór polski" rozpoczęty naszym hymnem narodowym. Z pierwszych słów tego hymnu „Jeszcze Polska nie zginęła" skorzystał prelegent, aby dzieje Polski przedstawić od jej powstania, po przez rozbiory, aż do odrodzenia. Na podstawie naukowych dowodów historycznych podkreślił nasze uprawnienie do Pomorza i Gdańska i wykazał bezsporność terytorjalną „korytarza". Prawdziwą grozą i niesprawiedliwością bezprzykładną w dziejach jest dlań niesamowitość wydarzeń, które Państwo tak wielkie i naród obdarzony tak wielu zaletami mogły doprowadzić do wykreślenia z map. Los trzech zaborów, zwłaszcza niemieckiego, wynaradawianego szybko i gwałtownie, przedstawiony został w sposób plastyczny i wymowny. Uprzytomniając rolę dziejową Marszałka Piłsudskiego w dziele odrodzenia Polski i jej siły zbrojnej, prelegent nawiązał do króla Jana III, jako pierwszego obrońcy Europy przed nawałą azjatycką.

Na podstawie danych statystycznych przedstawił organizację ustroju i życie gospodarcze kraju oraz jego rozwój od chwili restytucji Państwa. Wyniki osiągnięte przy trudnej pracy zcalenia Państwa z trzech nieco już odrębnych części, znajdujące wyraz w prawdziwym rozmachu i naocznych dla każdego wynikach, budzić muszą u wszystkich prawdziwy podziw i szacunek. Najbardziej oczywistym tego dowodem jest Gdynia.

Wrażenia, jakie na prelegencie wywarły wielkie miasta polskie, obyczaje i życie kulturalne kraju, są nad wyraz dodatnie. Więcej uwagi poświęca on też naszym złożonym warunkom etnograficznym, porównywując je w pewnych punktach ze stosunkami we własnej Ojczyźnie. Nakoniec nie zapomina też o dorobku, wniesionym przez polaków do skarbnicy ogólnej z racji uczonych tej miary, co p. Skłodowska-Curie, p. Prezydent Mościcki, tak dobrze zresztą znany w Szwajcarji, z racji naszych trzech wielkich wieszczów i koryfeuszów literatury i sztuki. Zgórą 60 obrazów epidiaskopowych z naszych miast, pomników i urządzeń, obok licznych map geograficznych, urozmaiciło ten sympatyczny dla nas odczyt. Dodać należy, iż p. dr. Bladergroen poznał kraj nasz nie z książek, lecz dzięki częstym przyjazdom, a jego odczyt był szczerym odruchem prawdziwej dla naszego Państwa i narodu sympatji. *M. Dominikiewicz.*

Polskie Towarzystwo Chemiczne odbyło dnia 25 stycznia bieżącego roku swoje Walne Zgromadzenie przy udziale Delegatów Oddziałów Lokalnych. Posiedzenie otworzył Prof. Dr. J. Zawadzki, zapraszając na przewodniczącego Delegata Krakowa Dr. J. Robla, oraz na sekretarza Dr. Inż. M. Wojciechowskiego. Po odczytaniu sprawozdań z działalności Polskiego Towarzystwa Chemicznego w roku 1933 i zatwierdzeniu preliminarza budżetowego na rok 1934, przystąpiono do rozpatrzenia wniosków. Prof. Dr. B. Kamieński zgłosił wniosek, aby powierzyć specjalnej Komisji opracowanie sposobu wprowadzenia do wydawnictw otrzymanych przez członków Towarzystwa materjału informacyjnego, naukowego, technicznego oraz kroniki bieżącej. Wniosek przyjęto jednomyślnie. Prof. Dr. J. Zawadzki wysunął wniosek w sprawie zmiany paragrafów 21 i 26 Statutu Towarzystwa. Wniosek przyjęto jednomyślnie.

Następnie przystąpiono do wyboru nowych władz, który dał następujący wynik:

Prezes — Prof. K. Sławiński, v.-prezes — Prof. St. Przyłęcki, oraz na miejsce ustępujących Członków Zarządu: Dr.W. Brydówna, Prof. M. Centnerzwer, Prof. A. Jont, Doc. E. Józefowicz, Dr. M. Królikowski, Doc. J. Stalony-Dobrzański, Inż. W. Sommer.

W skład Zarządu wchodzą nadal pp. v.-prezes Prof. Glixelli Stanisław, Doc. A. Dorabialska, Prof. W. Iwanowski, Dyr. E. Trepka, Dyr. F. Wiślicki, Dyr. J. Wojnar. Jako byli prezesi wchodzą w skład Zarządu Pp. Prof. K. Dziewoński, W. Lampe, L. Marchlewski, T. Miłobędzki, W. Świętosławski, L. Szperl, St. Tołłoczko, J. Zawadzki. Przewodniczący Oddziałów Lokalnych: Prof. K. Dziewoński, Dyr. Broniatowski, Prof. K. Hrynakowski, Prof. E. Sucharda, Prof. M. Hłasko. Redaktorzy: Prof. K. Kling, Prof. W. Świętosławski. Przewodniczący Sekcyj: Dydaktycznej P. Z. Szeller, Przemysłowej: Dyr. W. Płużański oraz Komisja kontrolująca w składzie: Inż. Cz. Świerczewski. Inż. A. Tupalski, Prof. T. Wojno. *M. W.*

Dnia 15 lutego 1934 odbyło się w Warszawie posiedzenie naukowe P. T. Ch. na którem Prof. J. K. Parnas wygłosił referat p. t. Chemizm (skład i zmiany chemiczne) mięśnia i jego czynności. W referacie tym, zakrojonym szeroko, przedstawił mówca stan i rozwój tego rozdziału wiedzy w ostatnich latach, podając na tem tle wyniki długoletnich prac swoich i swoich współpracowników w tej dziedzinie.

Sekcja Dydaktyczna Polskiego Tow. Chemicznego zwołała dn. 27 lutego b. r. konferencję nauczycieli chemji w sprawie realizowania programu chemji w przyszłem gimnazjum 4-ro klasowem.

Zebranych, w liczbie 30 zaznajomił z głównemi wytycznemi nowego programu oraz z jego układem Instruktor Ministerstwa W. R. i O. P. p. J. Harabaszewski.

Po referacie odbyła się dyskusja w sprawie gruntownego zaznajomienia się z programem i jego realizacją.

W rezultacie zdecydowano wytworzyć grupy, które opracują poszczególne zagadnienia i przedstawią tak opracowany materjał na dalszych konferencjach. Najbliższą postanowiono zwołać dn. 10 kwietnia b. r. Opracowania pierwszych trzech początkowych zagadnień podjęli się: p. prof. Jabłoński, panie prof. S. Luboińska i S. Kudlinżanka i p. dyrektor B. Wilkoszewski.

Poza tem p. Dr. L. Suchowiak poruszył sprawę opracowania wzorowego podręcznika odpowiadającego programowi.

Związek Inżynierów Chemików Rz. P.

W połowie kwietnia r. b. odbędzie się w Katowicach III Zjazd Delegatów Związku Inżynierów Chemików R. P. Na Zjeździe tym poza sprawozdaniami z działalności Zarządów Głównego i okręgowych, oraz poza wyborem władz Związku na okres bieżący, poruszony będzie cały szereg spraw, które powinny zainteresować ogół inżynierów chemików. Do najważniejszych zagadnień zaliczyć należy sprawy:

1) pomocy dla bezrobotnych członków związku w łączności z Funduszem Pracy,
2) utworzenia kooperatywy wytwórczej,
3) projektu nowej Ustawy o Izbach Inżynierskich,
4) opracowania szeregu tematów w związku z hygieną pracy w przemyśle chemicznym,
5) ścisłej współpracy z L. O. P. P.,
6) zatrudnienia obcokrajowców w przemyśle chemicznym.

oraz cały szereg innych.

Członkowie Związku Inżynierów Chemików proszeni są o informowanie się oraz ew. składanie wniosków na piśmie w sekretarjacie Zarządu Głównego.

Członkowie oraz inżynierowie chemicy dotychczas niezrzeszeni, w Związku Inżynierów chemików mogą zasięgnąć wszelkich informacji o programie prac oraz o działalności Związku: w Warszawie: Zarząd Główny — Aleje Ujazdowskie 47/5, tel. 9-70-90, 19 — 19 oprócz soboty, Zarząd Okręgu Warszawskiego Politechnika gmach Chemji, tel. 8-39-40, 18 — 19, w sobotę 15 — 16, oraz na prowincji w odpowiednich Zarządach Okręgowych, których adresy podajemy: Okręg: Krakowski — Kraków-Gazownia, ul. Gazowa. Lwowski — Lwów,-Gazownia, ul Gazowa. Poznańsko-Pomorski — Poznań, inż. Z. Kulawik, ul. Marsz. Focha 19 m. 1. Radomski —Pionki, P. W. P., Śląski — Chorzów P. Z. F. A., inż. E. Błasiak.

Okrąg Warszawski Zw. I. Ch. R. P. Mimo rozwoju rodzimego przemysłu chemicznego, istnieje nadal cały szereg chamikalij, które w Polsce dotychczas nie są i zapewne nieprędko będą produkowane na skalę przemysłową.

Przyczyną tego jest fakt, że zapotrzebowanie na te poszczególne artykuły jest niewielkie, tak że nie stanowią przedmiotu zainteresowania dla przedsiębiorstw przemysłowych.

Z uwagi na to i ze względu na chęć przyjścia z pomocą bezrobotnym inżynierom-chemikom, Zarząd Okręgu Warsz. Z. I. Ch. wystąpił z inicjatywą, aby zorganizować kooperatywę wytwórczą inż.-chemików dla podjęcia produkcji tych chemikalij, które można produkować na małą skalę i które są importowane z zagranicy.

Dnia 7 marca r. b. odbyło się w Politechnice zebranie informacyjne dla członków Związku dla przedyskutowania tej sprawy. Po wymianie poglądów, które naogół były przychylne dla tej inicjatywy, wybrano dwie komisje: prawną i techniczną, celem przygotowania kroków wstępnych.

Zjazd Naftowy, który odbył się w **Borysławiu** w dniach 15 — 17 grudnia 1933 r., nie wysunął w swym programie żadnych specjalnych tematów, lub zagadnień, które stanowiłyby ośrodek obrad.

Temu też należy przypisać dużą różnorodność w wygłoszonych referatach. Obrady Zjazdu odbywały się w trzech sekcjach, a mianowicie w sekcji ogólnej, gdzie omawiano sprawy polityki finansowo-naftowej i gdzie były wygłaszane referaty o charakterze ogólno sprawozdawczym i gospodar-

czym oraz w dwóch sekcjach technicznych, a mianowicie wiertniczej i rafineryjnej.

Zagajenia obrad i otwarcia Zjazdu dokonał prof. Bielski, jako prezes Rady Zjazdów Naftowych. Do prezydjum zaproszono i wybrano pp. Dyr. Długosza, Dyr. Departamentu Peche'go, prof. Politechniki W. Dr. Klinga i Inż. Biluchowskiego.

Na przewodniczących Sekcyj powołano: do sekcji kopalnianej Dyr. Perkowskiego, do sekcji rafineryjnej Inż. Biluchowskiego i Piotrowskiego.

We wstępnem przemówieniu Prof. Bielski podkreślił pięknie rozwijającą się tradycję Zjazdów i ich dodatnie rezultaty w dziedzinie współpracy i wzajemnego porozumienia się pracowników przemysłu naftowego.

Część oficjalną Zjazdu zakończono odczytaniem nadesłanych depesz i podziękowaniem obecnym za wzięcie udziału w obradach.

Cykl referatów Sekcji ogólnej rozpoczął Dr. Wandycz wygłoszeniem przemówienia p. t. *Przemysł naftowy na tle ostatnich rozporządzeń*. Omówiwszy kryzys i ciężką sytuację, w jakiej znajduje się obecnie całość przemysłu naftowego, referent wykazał, że w dzisiejszym stanie rzeczy nieodzowna jest potrzeba istnienia sprawnej organizacji, któraby była w możności regulować całokształt stosunków w przemyśle naftowym.

Z trzech form organizacyjnych, jakie w tej dziedzinie są możliwe, a mianowicie: 1) wolnego handlu, 2) trustu lub kartelu dobrowolnego czy też przymusowego, 3) narzuconej regulacji produkcji i sprzedaży, dwie pierwsze formy nie dały pozytywnych rezultatów, wobec czego rząd narzucił w formie ustawy trzecią ewentualność, która odrazu unormowała stosunki i wprowadziła porządek w tej dziedzinie.

Ponieważ ustrój przemysłu naftowego jest tego rodzaju, że zdecydowana dość szeroka ingerencja, w którejkolwiek z jego trzech dziedzin, a mianowicie bądźto w wiertnictwie, bądź w przeróbce rafineryjnej, bądź też w sprzedaży, wywiera wpływ na całokształt wielu spraw, rząd wybrał sposób jak najmniej krępujący, organizując i ujmując w ustawę sprawy eksportu produktów naftowych przez utworzenie organizacji polskiego eksportu naftowego, czyli t. zw. PENu.

Skutki tego ujęcia nie kazały długo na siebie czekać. Zorganizowanie jednolitego planu eksportu produktów ropnych doprowadziło w krótkim czasie do ustalenia się, a nawet lekkiej poprawy cen tych produktów. bez jednoczesnego ograniczenia swobody rynku wewnętrznego i skrępowania, którejkolwiek z firm w jej wewnętrznej działalności i inicjatywie. W dalszym ciągu swej działalności PEN dążyć będzie w granicach ustawy do ostatecznej regulacji cen i produkcji. Ten ostatni punkt przemówienia ujął i rozwinął szerzej następny referent pos. Dr. Wojciechowski przedstawiając plany rządu dla przyszłej polskiej polityki naftowej.

Porównania między stosunkami panującemi w polskim przemyśle naftowym, a zagranicą, dokonał Dr. Schätzel. Skreśliwszy w paru słowach historje rozwoju stosunków w polskim przemyśle naftowym, gdzie od wojennego sekwestru produktów po przez kartele i wolny handel, stosunki doprowadziły do organizacji PENu, referent przeszedł do stosunków amerykańskich, które rozpoczęły nową erę od słynnego NIRA, dzięki któremu zapanował w dziedzinie przemysłu naftowego właściwie stan wyjątkowy w czasie którego Prezydent Stanów ma olbrzymie wprost pełnomocnictwa. Amerykańskie umowy kartelowe muszą się w zupełności stosować do odnośnych przepisów kodeksu i muszą być przez rząd zatwierdzane. Dopuszczalne warunki umów są bardzo ściśle przepisami określone, a wykonywanie ich surowo przestrzegane.

Stan ten charakteryzuje referent, jako nową formę kapitalizmu skoordynowanego przy zachowaniu prywatnej własności i inicjatywy.

Następnie wygłoszono trzy referaty sprawozdawcze z wycieczek naukowych, a mianowicie inż. inż. Wojnar i Niementowski referowali swe wrażenia i obserwacje z wycieczki w rosyjskie zagłębie naftowe, a inż. Winkler opowiadał o swym pobycie na unwiersytetach amerykańskich. W opisach z Rosji Sowieckiej obydwaj referenci wyrażali się z dużym uznaniem o postępach i rozwoju tamtejszego przemysłu naftowego, który zdaniem referentów w ciągu drugiej piatiletki osiągnie punkt kulminacyjny swego rozwoju.

Dalsze referaty sekcji ogólnej miały charakter raczej naukowy i dotyczyły spraw poszukiwań nowych terenów naftowych.

Pierwszy z tego cyklu wygłosił referat Dr. Tołwiński, dyr. Karpackiego Instytutu Geologicznego. Jak z prac badawczych tego Instytutu wynika złoża borysławskie są już w znacznej mierze wyczerpane, jednak dotyczy to niewielkiej stosunkowo przestrzeni,, pozostają duże jeszcze obszary zupełnie niezbadane i nieeksploatowane. Zdaniem referenta tereny ciągnące się na północny wschód od Borysławia i to aż pod Lwów, mogą mieć pewne widoki na eksploatację, poza tem w kierunku zachodnim możliwe jest, że warstwy roponośne sięgają za Dunajec, aż może pod Wadowice, a zatem w bezpośrednie pobliże naszych złóż węglowych. Stosunkowo niewielka ilość wierceń poszukiwawczych nie pozwala na ściślejsze sprecyzowanie i potwierdzenie powyższych wniosków, jakkolwiek cały szereg obserwacyj przemawia za nimi. Rozwojowi więc przemysłu naftowego w Polsce stoi raczej na przeszkodzie brak kapitału aniżeli brak możliwości.

Następny z referentów inż. Mitera przedstawił swe prace z zakresu badań geofizycznych w jakich uczestniczył w Ameryce. Metodą cieszącą się tam największem wzięciem jest metoda pomiarów sejsmograficznych refleksyjnych. Zasadą tej metody jest pomiar fali sejsmicznej wywołanej wybuchem a odbitej od warstw głębnych. Specjalne przyrządy t. zw. geofony pozwalają robić te pomiary z uwzględnieniem odległości od miejsca wybuchu, natężenia fali i czasu. Dane te umożliwiają określenie charakteru warstw i utworów położonych w głębi ziemi. Metoda ta cieszy się dziś takiem powodzeniem w Ameryce, że nie ma prawie wiercenia, któreby odbywało się bez uprzednich tego rodzaju badań. Na polskich terenach naftowych metoda ta dziś jeszcze nie jest znana, a jej zastosowanie o tyle zostało podane w ciągu dyskusji w wątpliwość, że w Ameryce ma się do czynienia z podłożem granitowem i słupami solnemi, a w naszych terenach podłożem są łupki.

Referaty sekcji rafineryjnej omówię według grup i wzajemnego pokrewieństwa tematów.

Pierwsze dwa z wygłoszonych referatów dotyczyły bardzo aktualnej dziś sprawy racjonalnej analizy gazolin. Wyniki i tok analizy dokonywanej na amerykańskim aparacie Podbielniaka referował Inż. Richter zaś Prof. P. W. Dr. Kling przedstawił zebranym wyniki frakcjonowanej dystylacji, aż do otrzymania chemicznie czystych węglowodorów, a wykonanej na aparacie swego pomysłu.

Dalsze dwa referaty wygłoszone przez pracowników Laboratorjum Technologji Nafty Prof. Pilata dotyczyły badań i sposobów wykorzystania niektórych produktów odpadkowych otrzymywanych przy rafinacji.

Inż. Neymanówna referowała swą pracę nad fizykochemicznemi własnościami sulfokwasów naftowych. Obecne rozdzielenie sulfokwasów naftowych polega na różnej rozpuszczalności soli wapniowych tych kwasów w wodzie i eterze. Sole te podzielone obecnie na grupy α, β, i γ, są rzędu $C_{13}H_{13}SO_3H$ i $C_{28}H_{28}SO_3H$. Zbadano ich przewodnictwo elektryczne w roztworach, zdolność dyfuzji i działanie na napięcia powierzchniowe. Jako wiadomo sulfokwasy ogromnie zmniejszają napięcia powierzchniowe.

Sprawę wykorzystania odpadków porafinacyjnych omawiał Inż. Sereda. Ilość odpadków wzrosła dziś ogromnie, mamy więc tu do czynienia z sulfokwasami otrzymywanemi z kwasu siarkowego porafinacyjnego z kwasami naftenowemi z ługów porafinacyjnych, a także ze związkami aromatycznemi i podobnemi do terpenów a otrzymywanemi z rafinacji systemem Edeleanu, którego zastosowanie rozszerzono dziś także na frakcje olejowe rop. W zastosowaniu tych odpadków największe możliwości okazały się przy sulfokwasach, co do których istnieje już dziś około tysiąca patentów z różnych dziedzin. Kwasy te znajdują zastosowanie w fabrykacji emulsyj, w garbarstwie, impregnacji drzewa, a ostatnio w fabrykacji produktów farmaceutycznych. Kwasy naftenowe z ługów są stosowane między innemi do flotacji do fabrykacji środków impregnacyjnych i lakierów. W toku dyskusji, jaka się po tych referatach wywiązała podał referent w krótkości zasady analizy sulfokwasów, zapowiadając publikację o toku racjonalnej analizy, którą się obecnie opracowuje w Laboratorjum Technologji Nafty.

Następny z referentów Prof. Budryk z Krakowa, podał wyniki swych doświadczeń nad zastosowaniem rop naftowych do flotacji węgla kamiennego. Flotacja węgla dała już doskonałe wyniki np. na Dolnym Śląsku, gdzie obecnie już dzięki temu procesowi przemysł koksowniczy wzrósł do tego stopnia, że zamiast importu, zaczęto koks eksportować. W Polsce sprawa ta nie wyszła jeszcze poza laboratorja. Zdaniem jednak referenta ten sposób uszlachetniania węgli słabo koksujących ma i u nas duże widoki.

Doc. Dr. Szayna referował część swej obszernej pracy nad termicznym rozpadem węglowodorów, którą znajdzie czytelnik w niniejszym zeszycie.

Sprawę olejów mineralnych, jako materjału pędnego referowali Inż. Nowosielski i p. Orel. Inż. Nowosielski omówił wymagania stawiane benzynom, jako materjałowi pędnemu. Przy dzisiejszej ocenie benzyny zwraca się specjalnie uwagę na krzywą dystylacji, stopień sprężania i związane z tem zjawiska stukania, a także na charakter związków siarkowych zawartych w benzynie.

Pan Orel omówił sprawę zużywania się oleju w motorze samochodowym. Najważniejszemi powodami zużywania się oleju w samochodach są: termiczne procesy rozkładowe, rozpuszczanie się benzyny w oleju i dostawanie się zanieczyszczeń mechanicznych do oleju. Czas trwania oleju w motorze zależy w dużej mierze od jego stanu i obsługi. Olej należy uważać za zużyty z chwilą gdy jego stopień wiskozy spadł o 50%. Na próbnym samochodzie marki Chevrolet olej firmy ,,Galicja'' wytrzymywał przejazd 500 *km*.

Zjazd zakończyły wycieczki do ciekawszych instalacyj przemysłowych Zagłębia.

Miło mi będzie tu podkreślić doskonałą organizację Zjazdu i gościnność, z jaką społeczeństwo borysławskie podejmowało jego uczestników.

P. Prof. L. Szperlowi składam również uprzejme wyrazy podziękowania za ułatwienie mi udziału w Zjeździe.

Mączyński.

IX-ty Kongres Międzynarodowy Chemji Czystej i Stosowanej odbędzie się w Madrycie w dniach od 5 — 11 kwietnia 1934 pod przewodnictwem prof. Dr. Obdulio Fernández, oraz honorowem przewodnictwem profesorów H. E. Armstrong'a, Dr. P. Walden'a, H. Le Chatelier'a i Dr. E. Biilmann'a.

Podział prac Kongresu na grupy i sekcje ciekawy jest dla swej prostoty:

Grupa I. Chemja teoretyczna i fizykalna: Sekcja A. Chemja teoretyczna i chemja fizykalna czysta (elektrochemja, fotochemj). Sekcja B. Chemja teoretyczna i chemja fizykalna stosowane (chemja koloidalna, kauczuk, garbniki i skóra, elektrometalurgja).

Grupa II. Chemja mineralna: Sekcja A. Chemja mineralna czysta. Sekcja B. Chemja mineralna stosowana (szkło, ceramika, cement, mineralurgja, metalurgja).

Grupa III. Chemja organiczna: Sekcja A. Chemja organiczna czysta. Sekcja B. Chemja organiczna stosowana (barwniki, materjały wybuchowe, cukry, skrobia, celuloza, papier, tłuszcze, oleje, mydła, farby, lakiery, pokosty).

Grupa IV. Chemja Biologiczna: Sekcja A. Chemja biologiczna czysta. Sekcja B. Chemja biologiczna stosowana (chemja lekarska, farmaceutyczna, przemysł fermentacyjny).

Grupa V. Chemja Analityczna: Sekcja A. Chemja analityczna: Sekcja A. Chemja analityczna czysta. Sekcja B. Chemja analityczna stosowana.

Grupa VI. Chemja rolnicza.

Grupa VII. Historja i dydaktyka chemji: Sprawy ekonomiczne i prawnicze w chemji.

Targi Poznańskie odbędą się od 29 kwietnia do 6 maja b. r. Transakcje zeszłoroczne wynosiły 16 miljonów złotych, wykazując prawie 100% przyrostu w stosunku do roku 1932.

V Targi Katowickie odbędą się na terenacch wystawowych przy parku Kościuszki; rozpoczną się 19 maja i zakończą w niedzielę 19 czerwca b. r.

Akcja zapobiegania wypadkom przy pracy. W dziedzinie organizacji bezpieczeństwa pracy w warsztatach pracy, byliśmy do niedawna znacznie zaniedbani, co pociąga za sobą wielkie straty materjalne oraz stały wzrost inwalidów pracy. Dopiero ostatnio, z chwilą gdy statystyka wielkich liczb pokazała państwu, społeczeństwu, oraz sferom przemysłowym jakie straty ponosimy na wypadkach przy pracy, przystąpiliśmy na wielu odcinkach do naprawienia zła, i dzisiaj mimo krótkiego czasu tej akcji, mamy już dość poważne wyniki.

Pracy w poruszonej dziedzinie poświęcone jest powołane niedawno do życia czasopismo ,,Przegląd Fabryczny'', szerzące umiejętność zapobiegania wypadkom. Jak wynika z jednego z ostatnich numerów tego czasopisma, z inicjatywy osób współpracujących w tem czasopiśmie, powołane zostało ostatnio do życia Koło Bezpieczeństwa Pracy przy Stowarzyszeniu Techników Polskich w Warszawie, które dzięki przewodniczącemu p. Inż. S. Rodowiczowi, znawcy tego zagadnienia, prowadzi ożywioną działalność.

DRUKARNIA TECHNICZNA, SPÓŁKA AKCYJNA, WARSZAWA, ULICA CZACKIEGO 3-5, TELEFON 614-67